

Poly-L-Lysin als bioabbaubares Flockungshilfsmittel und als Baustein für stimuli-responsive Porenmembranen

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
des Fachbereichs Chemie
der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von
Monica Florina Sallai
geboren in Resita, Rumänien

Essen 2010

Tag der mündlichen Prüfung: 24.06.2010

Vorsitzender: Prof. Dr. A. Hirner

Referent: Prof. Dr. M. Ulbricht

Korreferent: Prof. Dr. G. Haberhauer

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2005 bis Juni 2009 in der Fakultät für Chemie - Institut für Technische Chemie II der Universität Duisburg-Essen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Mathias Ulbricht angefertigt.

„Hiermit bestätige ich, die vorliegende Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt zu haben.“

Monica Florina Sallai

Danksagungen

Ich bedanke mich bei:

Herrn Prof. Dr. M. Ulbricht für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes die stetige Diskussionsbereitschaft und Unterstützung,

Herrn Prof. Dr. W. Schmidt von der Fachhochschule Gelsenkirchen für moralische und fachliche Unterstützung sowie für die Stelle bei der Fachhochschule Gelsenkirchen,

Herrn Prof. Dr. G. Haberhauer für die Übernahme des Korreferats,

allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeiter des Arbeitskreises für ihre Hilfsbereitschaft und die sehr gute Arbeitsatmosphäre,

meiner Arbeitskollegin Frau Dipl.-Ing. Tekle-Röttering für ihre Hilfestellung bei Korrektur des Textes,

meinen Eltern für ihre Unterstützung und Geduld

meinem Ehemann Eugen für die Geduld und liebevolle moralische Unterstützung die mir stets die Motivation verstärkt hat.

„Fortschritt besteht nicht in der Verbesserung dessen, was war, sondern in der Ausrichtung auf das, was sein wird.“

Khalil Gibran, Sämtliche Werke

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen.....	3
2.1	Flockungshilfsmittel – Anwendungen und Anforderungen	3
2.2	Synthese von Poly-L-Lysin	9
2.2.1	Synthesewege	9
2.2.2	Literaturstand der bisherigen Arbeiten.....	11
2.2.3	Gewählte Strategie.....	13
2.2.4	Mechanismen der Ringöffnungspolymerisation	15
2.3	Verwendete Methoden zur Polymercharakterisierung	19
2.3.1	Gelpermeationschromatographie (GPC)	20
2.3.2	Viskosimetrie.....	21
2.3.3	Dampfdruckosmometrie	24
2.4	Methoden zum Testen der Wirkung als Flockungshilfsmittel	26
2.4.1	Jar-Test.....	26
2.4.2	Schlammvolumenindex	28
2.4.3	CST-Messung nach DIN EN 14701	28
2.5	Biologische Abbaubarkeit. Zahn-Wellens-Test nach EN ISO 9888	29
2.6	Pfropfcopolymerisation	31
2.6.1	Methode zur Pfropfung („Grafting-from“)	31
2.6.2	Oberflächenfunktionalisierung von Membranen durch Pfropfung	34
2.7	Methoden zur Charakterisierung poröser Membranen.....	38
2.7.1	Quantitative Funktionalgruppenbestimmung	38
2.7.2	Permporometrie	39
2.7.3	Stofftransport durch Membran – Konvektiver Fluss	40
2.7.4	Elektrokinetische Charakterisierung	41
3	Ziel.....	44
4	Experimentelles.....	46
4.1	Synthese des Poly-L-Lysin	46
4.1.1	Stufe 1: ϵ -N-benzyloxycarbonyl-L-Lysin	46
4.1.2	Stufe 2: ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin-N-Carbonsäureanhydrid	46
4.1.3	Stufe 3: Poly- ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin	47
4.1.4	Stufe 4: Poly-L-Lysin Hydrochlorid	48
4.2	Polymercharakterisierung.....	49
4.2.1	Molmassebestimmung mittels Gelpermeationschromatographie	49
4.2.2	Viskosimetrische Untersuchungen	49
4.2.3	Molmassebestimmung mittels Dampfdruckosmometrie.....	50

4.3	Biologische Abbaubarkeit. Zahn Wellens-Test	51
4.4	Wirkung als Flockungshilfsmittel.....	53
4.4.1	Jar-Test.....	53
4.4.2	Schlammvolumenindex	54
4.4.3	CST-Messung	54
4.5	Oberflächenfunktionalisierung mit Poly-L-lysin	55
4.5.1	Primärfunktionalisierung der Basismembran. Oxidative Hydrolyse	55
4.5.2	Primärfunktionalisierung der Basismembran. Aminierung	55
4.5.3	Oberflächenfunktionalisierung via „Grafting-from“	56
4.5.4	Umwandlung des gepropften Poly- ϵ -N-Benzylloxycarbonyl-L-Lysin in Poly-L-Lysin. Entschutzung des gepropften Polymers	56
4.6	Charakterisierung der Membranen	56
4.6.1	Quantitative Carboxylgruppenbestimmung.....	56
4.6.2	Quantitative Aminogruppenbestimmung.....	57
4.6.3	Permporometrie	57
4.6.4	Rasterelektronenmikroskop.....	57
4.6.5	Funktionalisierungsgrad und trockene Schichtdicken	58
4.6.6	Permeabilitätsmessungen	58
4.6.7	Zetapotential	59
5	Ergebnisse und Diskussion	60
5.1	Synthese und Charakterisierung des Poly-L-Lysins.....	60
5.1.1	Synthese des Monomers ϵ -N-Benzylloxycarbonyl-L-Lysin-N-Carbonsäureanhydrid.....	60
5.1.2	Polymerisationsreaktionen	61
5.1.3	Einfluss des Lösungsmittels und des Initiators.	67
5.1.4	Charakterisierung von Poly-L-Lysin vor und nach Abspaltung der Benzylloxycarbonyl-Schutzgruppe	70
5.2	Biologische Abbaubarkeit.....	75
5.3	Testen des Einsatzes als Flockungshilfsmittel.....	78
5.3.1	Jar-Test.....	78
5.3.2	Schlammvolumenindex und CST-Bestimmung	83
5.4	Ermittlung der effektiven Porendichte und Porosität der Basismembranen.....	87
5.5	Oberflächenfunktionalisierung mit Poly-L-Lysin via „grafting-from“	89
5.5.1	Immobilisierung des Initiators an der Oberfläche.....	90
5.5.2	Einfluss der Reaktionsdauer auf den Funktionalisierungsgrad	91
5.6	Zetapotential	96

5.7	Untersuchungen über Porenschließung/-Öffnung, induziert durch verschiedene Stimuli für Poly-L-Lysin funktionalisierte Membranen	98
5.7.1	pH-Abhängigkeit.....	99
5.7.2	Salzeffekte	102
5.8	Reinitiiierung der „Grafting-from“ Reaktion durch die Aminogruppen des gepropften Poly-L-Lysins.	107
6	Schlussfolgerungen und Ausblick	114
7	Literaturverzeichnis	117
8	Anhang.....	121
8.1	Symbolverzeichnis	121
8.2	Abkürzungsverzeichnis	123
8.3	Liste der verwendeten Chemikalien.....	124
8.4	Charakterisierung der Syntheseprodukte	126
8.5	Ergebnisse der SVI Messungen für Belebtschlamm	133
9	Lebenslauf mit Publikationsliste	135

1 Einleitung

Sowohl in der Trinkwasseraufbereitung als auch in der Abwasserbehandlung, überall wo suspendierte Feststoffe entfernt werden müssen, kommen die Fest/Flüssig-Trennprozesse zum Einsatz. Die rationelle Durchführung dieser Prozesse erfordert den Einsatz von Flockungsmitteln und Flockungshilfsmitteln. Zurzeit kommen in einigen Fällen noch anorganische Verbindungen wie z.B. Eisen- oder Aluminiumsalze als Flockungsmittel zur Anwendung. Der Anwendungsbedarf dieser anorganischen Verbindungen ist hoch. Der Einsatz höherer Mengen an Flockungsmittel führt zur Erhöhung des Volumens des resultierenden Schlammes und somit zur Erhöhung der Entsorgungskosten. Ziel des Einsatzes von Flockungsmittel und Flockungshilfsmittel in der Abwasserbehandlung ist der Erhalt von Schlämmen mit reduzierten Wasseranteil bzw. höherem Trockensubstanzgehalt, um die Energiekosten und der Aufwand bei der maschinellen Entwässerung zu reduzieren. Als Flockungshilfsmittel gibt es zahlreiche synthetische aber auch natürliche Polymere die angewendet werden. Bei den meisten Anwendungen in der Abwasserreinigung und Schlammbehandlung kommen Polymere auf Acrylamid-Basis zum Einsatz. Der Einsatz der Copolymeren des Acrylamids in der Abwasserbehandlung wird seit längerem kontrovers diskutiert.^[1] Mit Erlass der neuen Düngemittelverordnung vom November 2003 wird der Einsatz von Flockungshilfsmitteln auf Polyacrylamid-Basis in einigen Fällen untersagt. Daher stellen Polymere auf Basis nachwachsender Rohstoffe oder synthetische biologisch abbaubare Polymere eine gute Alternative dar. Die synthetischen Polymere müssen folgende Voraussetzungen erfüllen: biologische Abbaubarkeit und höhere Molmasse und Ladungsdichte für gute Flockulationseigenschaften.

Das synthetische Poly-L-Lysin besteht aus naturidentischen Bausteinen und kann somit die Voraussetzungen was eine gute biologische Abbaubarkeit betrifft erfüllen. Durch die seitlichen freien Aminogruppen ist auch eine gewisse Ladungsdichte des Polymers gewährleistet. Die Ringöffnungspolymerisation des N-Carbonsäureanhydrids ist eine Kettenwachstumsreaktion, die große Bedeutung in der Polypeptid Synthese gewonnen hat. Durch die Auswahl an Lösungsmittel und Initiator und der Synthesebedingungen können die Molmassen und die Polydispersität des Polymers beeinflusst werden. Ziel der Synthese ist es Polymere, mit möglichst hohen Molmassen und enge Molmassenverteilung zu synthetisieren. Zur Beurteilung der

Eigenschaften für den Einsatz als Flockungshilfsmittel stehen genormte Methoden wie die Jar-Test-Methode, der Schlammvolumenindex und die Bestimmung des CST-Wertes für Anwendungen in der Trinkwasseraufbereitung und Abwasser-schlammbehandlung zur Verfügung. Die biologische Abbaubarkeit kann über ein normiertes statisches Testverfahren, den Zahn-Wellens-Test, untersucht werden.

Membranen mit Kapillarporen (gleichmäßige Porenstruktur) stellen die Möglichkeit für Anwendung als Modellsysteme oder für die Synthese neuer Membranmaterialien dar. Die durch Untersuchungen, der an der Oberfläche von Polyethylenterephthalat Kernspurmembranen gepfropften Schichten, können Informationen liefern die weiter auf die Entwicklung von „Lab-on-a-chip“ Systeme übertragen werden können.^{[2],[3]}

Die durch Amine initiierte Ringöffnungspolymerisation von Aminosäuren ermöglicht die Pfropfung der Polypeptide an bestimmten Oberflächen (z.B. Siliziumoxid-oberfläche mit aminoterminierten Self-Assembled-Monolayers, SAMs).^{[4],[5]} Mit Polyglutaminsäure oberflächenfunktionalisierte Poly-Vinyliden-Fluorid Membranen können eingesetzt werden für die chirale Trennung.^[6] Eine Verbesserung der Leistungen von Polypropylen Membranen, die in einem künstlichen Oxygenator eingesetzt werden sollen, konnte erreicht werden durch Oberflächenmodifizierung dieser Membranen mit Polyglutaminsäure.^[7]

Durch die Funktionalisierung von PET-Membranen können Informationen über die Ringöffnungspolymerisation der N-Carbonsäureanhydride (über die Reaktionskontrolle) durch Ermittlung der gepfropften Schichtdicken mittels Permeabilitätsmessungen erhalten werden und gleichzeitig Informationen über die Eigenschaften der gepfropften Polymere (z.B. die Stimuli-Responsivität). Insgesamt gehen diese Untersuchungen in Richtung der Entwicklung neuer Systeme: Modifizierung der Poren durch Anbringung von Aminosäuren an der Oberfläche, die zu verbesserten oder neuer Trenneigenschaften führen.

2 Grundlagen

2.1 Flockungshilfsmittel – Anwendungen und Anforderungen

Fest/Flüssig-Trennprozesse sind von größerer Bedeutung in der Trinkwasseraufbereitung und Abwasserbehandlung sowie bei anderen technischen Verfahren in der Papier- und Metallindustrie, in der Biotechnologie, in der Nahrungsmittelherstellung als auch in der keramischen, pharmazeutischen und kosmetischen Industrie.^[1]

In der Trinkwasseraufbereitung werden für die Entfernung von dispergierten Stoffen in den meisten Fällen Sedimentations- und Filtrations-Prozesse eingesetzt. Suspensierte, kolloidale und auch gelöste Wasserinhaltsstoffe werden über Flockungs- und Fällungsverfahren in eine abtrennbare Form überführt (Abbildung 2.1).^[8]

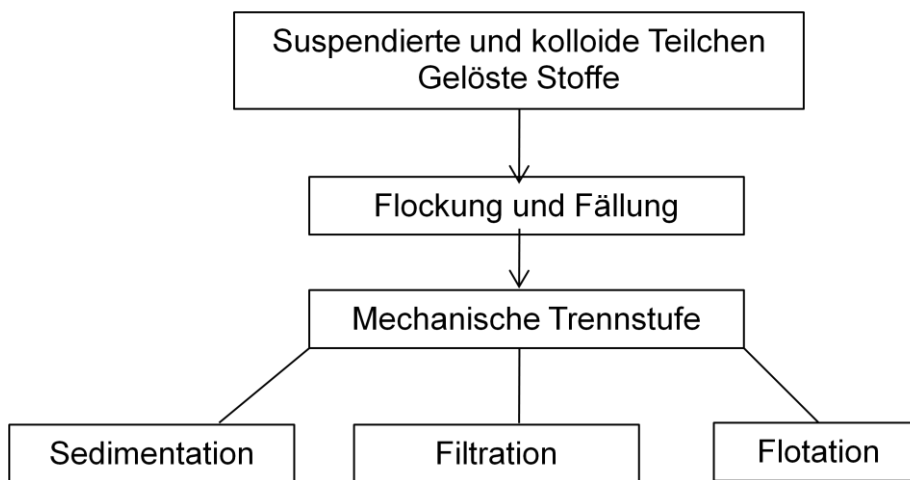


Abb. 2.1. Eingliederung der Flockung und Fällung in der Verfahrenstechnik der Wasseraufbereitung.

Aber auch in der Abwasserbehandlung gibt es zur Optimierung technischer Abläufe vielfältige Möglichkeiten der Verwendung von Polymeren als Flockungsmittel und Flockungshilfsmittel. Wie aus der Abbildung 2.2 zu erkennen ist, kann die Dosierung von Polymeren an unterschiedlichen Stellen stattfinden:

- Zur Unterstützung des Vorklärung beispielsweise bei hydraulischer Überlastung des Vorklärbeckens,

- Zur Unterstützung des Nachklärungs mit folgenden Wirkungen:
 - Verbesserung des Kläranlagenablaufes
 - Erzielung höherer Eindickgrade des Belebtschlammes: höherer Feststoffgehalt des Rücklaufschlammes.
- Als Flockungshilfsmittel bei der Vor- und Simultanfällung (Zugabe vor dem Vorklär- und Nachklärbecken), um die Menge an anorganischen Flockungsmitteln (FM) zu reduzieren.
- Zur Reduzierung des Gehaltes an suspendierten Stoffen im Ablauf
- Zur Eindickung des Überschuss-Schlammes zur hydraulischen Entlastung von Faultürmen
- Zur Entwässerung von Frischschlamm sowie ausgefaulten Schlämmen.^[9]

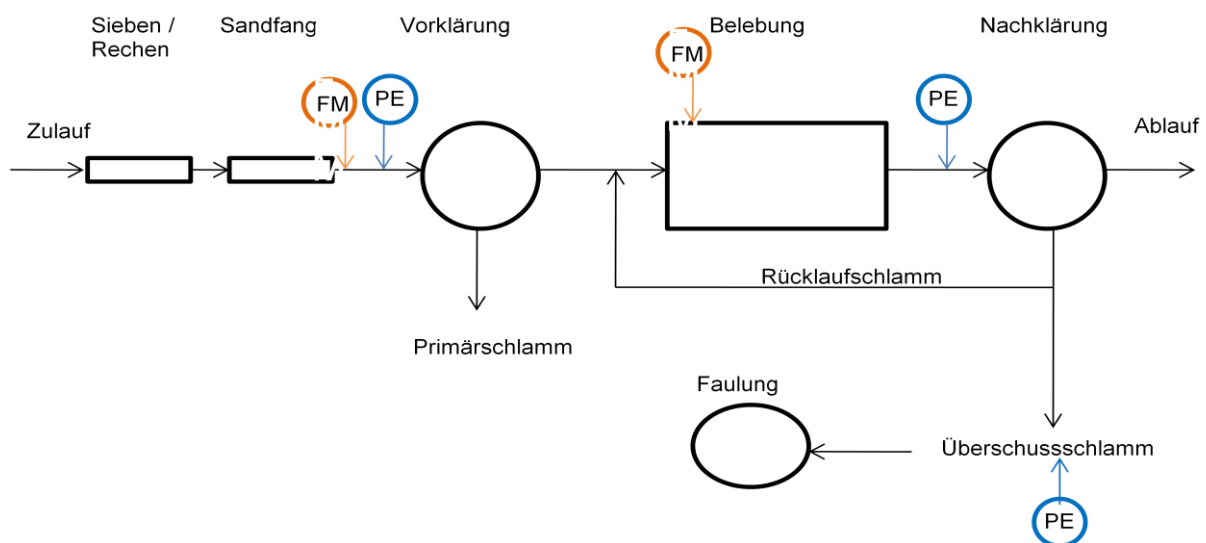


Abb. 2.2. Schematische Darstellung eines biologischen Abwasserbehandlungsverfahrens und der Möglichkeiten der Anwendung von Polymeren (PE) in der Abwasserreinigung.^[10]

Eine Alternative zu den konventionellen Abwasserreinigungsverfahren stellt das Membranbelebungsverfahren dar. Das Prinzip einer Membranbelebungsanlage beziehungsweise eines Membranbioreaktors^[11], welcher zur Abwasserbehandlung eingesetzt wird, besteht aus einer verfahrens-technischen Kombination von einem konventionellen Belebungsbecken und einer Membranfiltration. Der Gehalt an Biomasse ist in einer Membranbelebungsanlage höher als in einer konventionellen

Belebungsanlage. Dadurch kann das Volumen des Belebungsbeckens bei gleicher Schlammbelastung stark verkleinert werden. Zusätzlich übernehmen die Membranmodule die Aufgabe der Nachklärung. Der Einsatz von polymeren Flockungsmitteln ist wichtig bei den Membranbelebungsverfahren und dient zur Verbesserung der Filtrationseigenschaften des belebten Schlammes.^[12]

Grundsätzlich sind bei der Sedimentation zwei Schritte zu unterscheiden. Im ersten Wirkungsschritt tritt eine Destabilisierung der Oberflächenladung der suspendierten Partikel ein, wobei Mikrofloken gebildet werden (Koagulation). Im zweiten Schritt bilden sich aus Mikrofloken relativ große und stabile Makrofloken (Flokkulation).^[13]

Als Flockungsmittel bezeichnet man die Zusatzstoffe, die primär für die Entstabilisierung von dispergierten Stoffen im Wasser verantwortlich sind.^[8]

Als Flockungshilfsmittel bezeichnet man die organischen Polymere, die sekundär in Kombination mit hydrolysierenden Metallsalzen oder polymeren Flockungsmitteln für die Flokkulation der entstabilisierten Stoffe im Wasser verantwortlich sind.

Für die Koagulation (Entstabilisierung) werden in der Wasserreinigung anorganische Verbindungen wie Eisen- oder Aluminiumsalze als Flockungsmittel angewandt. Nachteilig sind hohe Einsatzmengen, die eine Zunahme des Schlammvolumens verursachen.

Für die Flokkulation werden organische natürliche und synthetische wasserlösliche Polymere verwendet.^[14] Diese Polymere können anstatt der Metallsalze als Flockungsmittel eingesetzt werden oder als sekundäre Flockungshilfsmittel in Kombination mit hydrolysierenden Metallsalzen oder polymeren Flockungsmitteln. Anhand deren Ladung können die Flockungspolymere wie folgt klassifiziert werden:

- a.) Kationische Polyelektrolyte auf Polyacrylamid-, Polydiallyldimethylammoniumchlorid- oder Epichlorohydrin/Dimethylamin-Basis sowie natürliche kationische Polyelektrolyte wie modifizierte Stärke und Chitosan.
- b.) Anionische Polyelektrolyte wie anionische Polyacrylamid basierte Polymere und Polysaccharid-Derivate wie Heparin, Dextransulfat, Mannosesulfat, Chondroitinsulfat.^[15]
- c.) Nicht ionische Polymere auf Polyacrylamid Basis oder Stärke,^[16] Cellulose-Derivate, Galactomannan bzw. Gelatine.

Die Tendenz in den Prozessen der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung ist die Koagulation und die Flokkulation in einem gemeinsamen Prozessschritt durch Zugabe von organischen Polymerflockungsmitteln zusammen zu fügen. Abbildung 2.3 zeigt die Mechanismen der Polymer-Flokkulation.

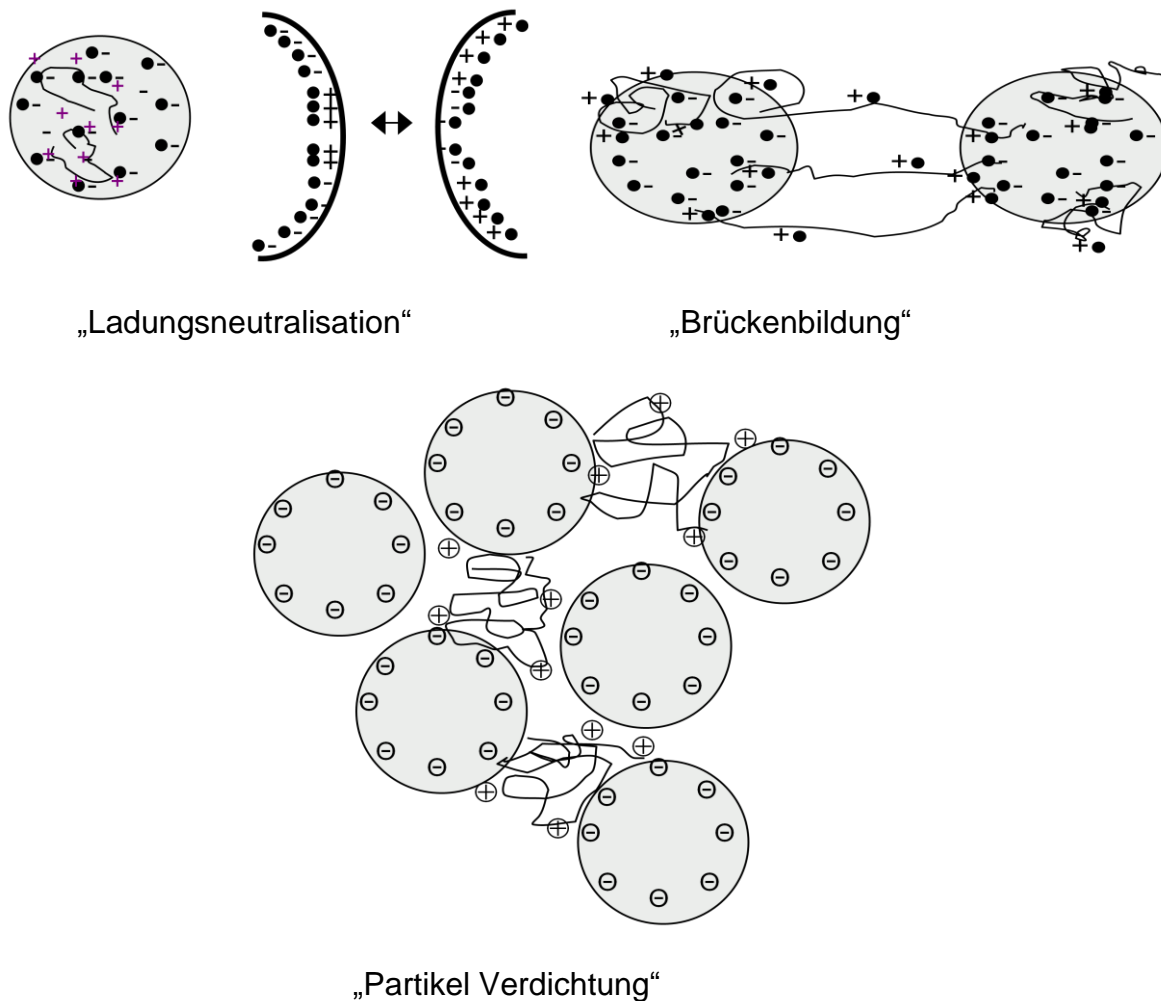


Abb. 2.3. Flockungsmechanismen beim Polymereinsatz: Entstabilisierung durch Ladungsneutralisation und Flockung durch Polymer-Brückenbildung und Partikel Verdichtung. ^[1]

Ungelöste oder suspendierte Partikel im Wasser sind zum großen Teil anorganische Partikel, wie Tone, Metalloxide und Carbonate und organische Feststoffe, sowie Bakterien, Algen, etc. Bei üblichen pH-Werten können diese Partikel in erster Näherung als negativ geladen und somit aus Ladungsgründen stabil im Hinblick auf Koagulation und Aggregation betrachtet werden. ^[17]

Im ersten Schritt, dem Destabilisierungsschritt, findet eine Adsorption des Polymers an der Partikeloberfläche statt. Prinzipiell sind die folgenden Arten von Adsorptionswechselwirkungen bekannt: durch elektrostatische Wechselwirkungen, durch Wasserstoff-Brückenbildung oder durch ionische Brückenbildung.

Kationische Polymere werden aufgrund der Anziehungskraft zwischen entgegengesetzten Ladungen (elektrostatische Wechselwirkungen) an den Partikeln adsorbieren.

Andere Polymere wie zum Beispiel Polyacrylamid oder Polyethylenoxid können an geeigneten Partikeloberflächen (Siliciumdioxid und Silicate mit Hydroxyl-Gruppen an der Oberfläche) durch Wasserstoff-Brückenbildung adsorbieren.

Anionische Polyelektrolyte können an der negativ geladenen Oberfläche, entgegen der elektrostatischen Abstoßung durch Bildung von ionischen Brückenbindungen adsorbieren. In den meisten Fällen ist diese Adsorption möglich bei der Anwesenheit bivalenter Metall-Ionen wie z.B. Ca^{2+} -Ionen, die eine Brücke zwischen den anionischen Gruppen des Polymers und der negativ geladenen Partikeloberfläche bilden.

Außerdem nehmen Polymerketten in wässriger Lösung sehr oft die „random coil“ Konfiguration an. Der Umfang der Ausstreckung der „random-coil“ Konfiguration hängt von den Wechselwirkungen zwischen den Polymer-Segmenten ab. Geladene Segmente stoßen sich gegenseitig ab was zu der Ausstreckung führt. Die Ionenstärke in der Lösung spielt eine wichtige Rolle, bei höherer Ionenstärke können die vorhandenen Ionen die Ladungen abschirmen. Abbildung 2.4 zeigt diesen Effekt:

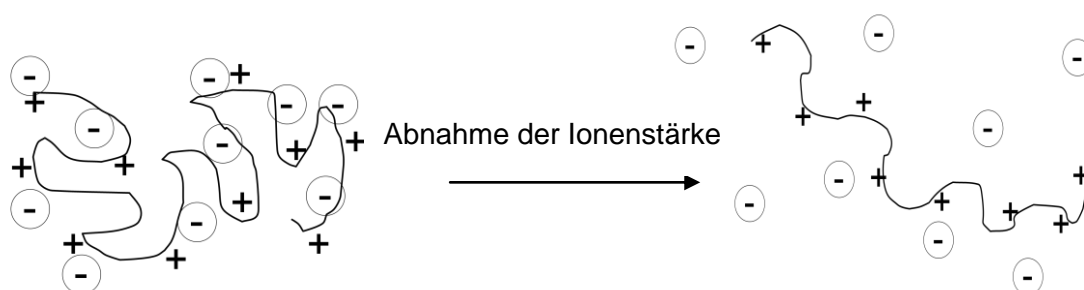


Abb. 2.4. Ausstreckung des Polyelektrolytes mit der Abnahme der Ionenstärke.^[15]

Ausgestreckte Polyelektrolyte werden über den „Polymer Brückenbildungs-Mechanismus“ an mehreren Partikeln adsorbieren, bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Die somit neutralisierten Ladungen stoßen sich nicht mehr ab und die Flocken werden gebildet.

Eine optimale Flockung über „Polymer Brückenbildungs-Mechanismus“ kann erreicht werden wenn die suspendierten Partikel ausreichend freie Oberfläche besitzen für die Adsorption von Polymersegmenten die an anderen Partikeloberflächen schon adsorbiert sind. Deswegen spielt die Dosierung des zugegebenen Polymers eine wichtige Rolle. Eine Zudosierung solch stark adsorbierender Verbindungen führt zu einer zu starken Belegung der Oberfläche, so dass die Brückenbildung eingeschränkt ist und eine mögliche Restabilisierung auftreten kann.

Zurzeit kommen in einigen Fällen noch anorganische Verbindungen als Flockungsmittel zur Anwendung. Wie erwähnt sind die hohen Einsatzmengen an anorganischen Flockungsmitteln von entscheidendem Nachteil.^[1] Ziel ist diese anorganischen Flockungsmitteln durch organische polymere Flockungsmittel zu ersetzen. Als organische polymere Flockungsmittel kommen sowohl synthetische als auch funktionalisierte natürliche Polymere zur Anwendung. Die synthetischen Polymere haben den Vorteil, dass sie sehr spezifisch hinsichtlich chemischer Struktur und Molekulargewicht herstellbar sind. Polyacrylamid ist der Grundbaustein nahezu aller in der Abwasserreinigung und Klärschlammbehandlung eingesetzten Polymere.^[13] Die auf Basis von Polyacrylamid kommerziellen Produkte unterteilen sich in nichtionische Flockungsmittel (aus reinem Polyacrylamid), anionische Flockungsmittel (Copolymere von Acrylamid und Acrylat) und kationische Flockungsmittel (z.B. Copolymere aus Polyacrylamid und einem kationischen Acrylsäurederivat).^[18] Für die kationischen Flockungsmittel auf Polyacrylamidbasis liegen die Molmassen im Bereich von 10^6 bis 10^7 g/mol. Der Gehalt an kationischer Komponente befindet sich in dem Bereich von 10 – 80 %. Zum Beispiel für ein kationisches Polymer bestehend aus 90 % Polyacrylamid und 10 % Acryloyloxyethyltrimethyl-ammonium chlorid kann eine Ladungsdichte von 1,2 meq/g berechnet werden unter der Voraussetzung, dass das Polymer vollständig geladen ist.^[15]

Der Einsatz von Polyacrylamid in der Abwasserbehandlung ist seit längerem kontrovers diskutiert. Über die Hälfte des auf den kommunalen Kläranlagen

anfallenden Klärschlamms wird in Deutschland in der Landwirtschaft als Düngemittel verwertet. Im November 2003 wurde die neue Düngemittelverordnung (DüMV)^[19] erlassen. Die §2 und §3 der DüMV untersagen die Verwendung von Polyacrylamid als Aufbereitungshilfsmittel zur Herstellung von Düngemitteln. Somit ist es von sehr großer Bedeutung alternative Flockungsmittel zu entwickeln.

Wichtige Eigenschaften von Polymeren für den Einsatz als Flockungshilfsmittel sind: die Wasserlöslichkeit, die Molmasse und die Ladungsdichte. Um eine ausreichende Flockenstabilität (z.B. unter extremen Scherbelastungen in einer Entwässerungszentrifuge im Falle der Schlammentwässerung) zu gewährleisten, müssen die polymeren Flockungshilfsmittel eine fein abgestimmte Ladung und vor allem ein sehr hohes Molekulargewicht und relativ enge Molekulargewichtsverteilung aufweisen. Gleichzeitig sollten die synthetisierten Polymere eine gute Biodegradabilität und Umweltverträglichkeit aufweisen. In der letzten Zeit wurden biologisch abbaubare Flockungsmittel auf Basis nachwachsender Rohstoffe entwickelt. Modifizierte Stärke und Chitosan wurden in der Trink- und Abwasseraufbereitung erprobt.^{[1],[20],[21],[22],[16],[23]} Flockungsversuche mit kationischen Stärke mit Molmassen zwischen $6 \cdot 10^6$ bis $2 \cdot 10^7$ g/mol und eine Ladungsdichte zwischen 0,27 bis 4 meq/g (pH= 8) wurden z.B. von Schwarz et al. beschrieben. Die Effizienz synthetischer Flockungsmitteln konnte aber nicht erreicht werden. Die Molmassen der eingesetzten Chitosan Produkte liegen im mittleren Bereich, zwischen 10^4 und 10^5 g/mol.^[21] Der Einsatz dieser Flockungsmittel auf Stärke und Chitosan Basis ist zumeist auf spezielle Anwendungsbereiche begrenzt.

2.2 Synthese von Poly-L-Lysin

2.2.1 Synthesewege

Die chemischen Methoden für die Polypeptidsynthese können in zwei Gruppen aufgeteilt werden.^[24] Eine umfasst die sequentielle Kondensationen und Segmentkondensationen -die Festphasensynthese- und die zweite die Polykondensation von aktivierten Aminosäuren und die Ringöffnungspolymerisation von N-Carbonsäureanhydriden.

Die Festphasenpeptidsynthese, auch „Solid Phase Peptid Synthesis“ (SPPS) genannt, wurde von Bruce Merrifield 1963 entwickelt. Das Prinzip ist eine

schrittweise definierte Verknüpfung unterschiedlicher Aminosäuren. SPPS basiert auf den schrittweisen Anlagerungen von α -Amino- und Seitenketten-geschützten Aminosäuren an einen unlöslichen Träger (Harz, Polystyrol) unter Ausbildung einer Amidbindung zwischen der Peptidkette und der jeweils neu einzuführenden Aminosäure (Abbildung 2.5).

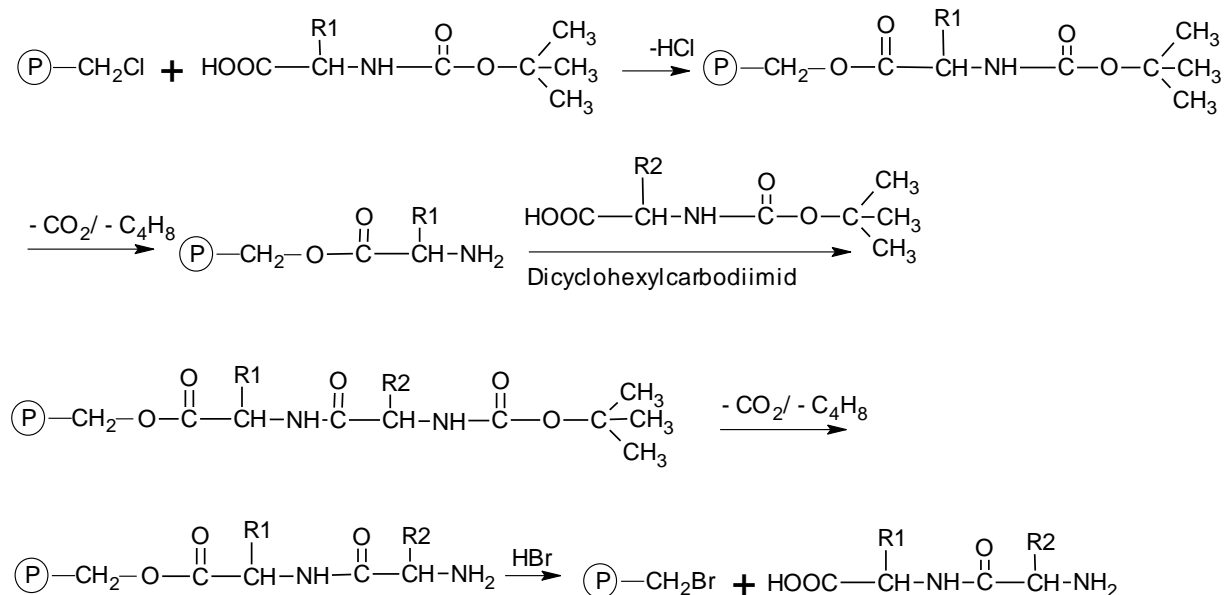


Abb. 2.5. Schema der Festphasenpeptidsynthese mit chlormethyliertem vernetztem Polystyrolsubstrat.^[25]

Die α - und die seitliche Aminogruppe der einzukuppelnden Aminosäure sind mit einer Schutzgruppe blockiert. In der Regel werden Schutzgruppen gewählt die unter leichten Bedingungen abzuspalten sind, und meistens erfolgt bei der Spaltung der seitlichen Aminoschutzgruppen auch die Trennung des Polypeptids von dem Träger.

Dieser Syntheseweg führt zu Polypeptiden mit einer genau definierten Sequenz und eignet sich am besten für biologische und medizinische Zwecke. Er ist leider sehr umständlich und deswegen nicht für die Massenproduktion geeignet.^[24]

Für die Polykondensation der α -Aminosäuren eignen sich unterschiedliche aktivierte Aminosäurenderivate wie aktive Ester, Acetale, Azide, Anhydride, Iminoanhydride und andere.^[26]

Die Polykondensationsreaktionen zur Synthese definierter Polypeptide verlaufen meistens nach der „aktivierten-Ester Methode“. Zur Aktivierung der Carboxylgruppe einer Aminosäure werden zum Beispiel Phenylderivate wie 2,4,5- und 2,4,6 -

Trichlorophenol oder Pentachlorphenol, angewendet. Die Molmasse des auf diesem Weg synthetisierten Polypeptids ist von der Auswahl an aktiver Gruppe sowie Temperatur, Reaktionszeit und Konzentration von Reaktanden sehr beeinflusst.

Eine neue Methode zur Polykondensation von Aminosäuren mit Lewis Säuren wurde von Tadamasa et al. beschrieben. Die Ergebnisse zeigen eine effektive Umsetzung des Monomeren (4-Nitrophenol-L-Leucin und 4-Nitrophenol-L-Valin).^[27]

Wie die Festphasenpeptidsynthese ist die Polykondensation von aktivierten Estern anspruchsvoll und limitiert was die Massenproduktion angeht.

Für die Synthese hochmolekularer Polypeptide wurde in der letzten Zeit eine Kettenwachstumsreaktion eingesetzt, die Ringöffnungspolymerisation von N-Carbonsäureanhydriden.

Seitdem die N-Carbonsäureanhydriden zum ersten Mal von Leusch^[28] dargestellt worden sind, wurden mehrere Synthesen in der Literatur beschrieben. Die bekannteste Methode zur Synthese von Aminosäure-N-Carboxyanhydrid ist die Phosgenierung. Aufgrund der Toxizität von Phosgen und der Nebenprodukte, die bei der Phosgenierung entstehen, wurden im Laufe der Zeit Ersatzmittel für Phosgen gesucht. Weniger toxisch und leichter handhabbar ist Triphosgen (bis-Trichloromethylcarbonat).^[29]

2.2.2 Literaturstand der bisherigen Arbeiten.

Es existieren mehrere Veröffentlichungen zur Synthese von Polylysin aus dem N-Carbonsäureanhydrid des Lysins.

Eine Synthese von Lysinpolypeptiden durch Erhitzen von ϵ -Benzyloxycarbonyl-L-Lysin-N-Carbonsäureanhydrid in tiefem Vakuum wurde schon 1948 von Katchalski et al. vorgestellt.^[30] Die Synthese basiert auf der Beobachtung, dass ϵ -Aminosäure-N-Carbonsäureanhydride beim Erhitzen und in der Anwesenheit von kleinen Mengen Wasser eine Polymerisationsreaktion eingehen (Abbildung 2.6).

Mithilfe dieser Methode wurden Polylysin Hydroiodid und 2,4-Dinitrophenol-Polylysin mit 32 Monomereinheiten synthetisiert. Die Produkte wurden mittels Elementaranalyse, Ninhydrin-, Biuret- und Pikrinsäure-Test charakterisiert.

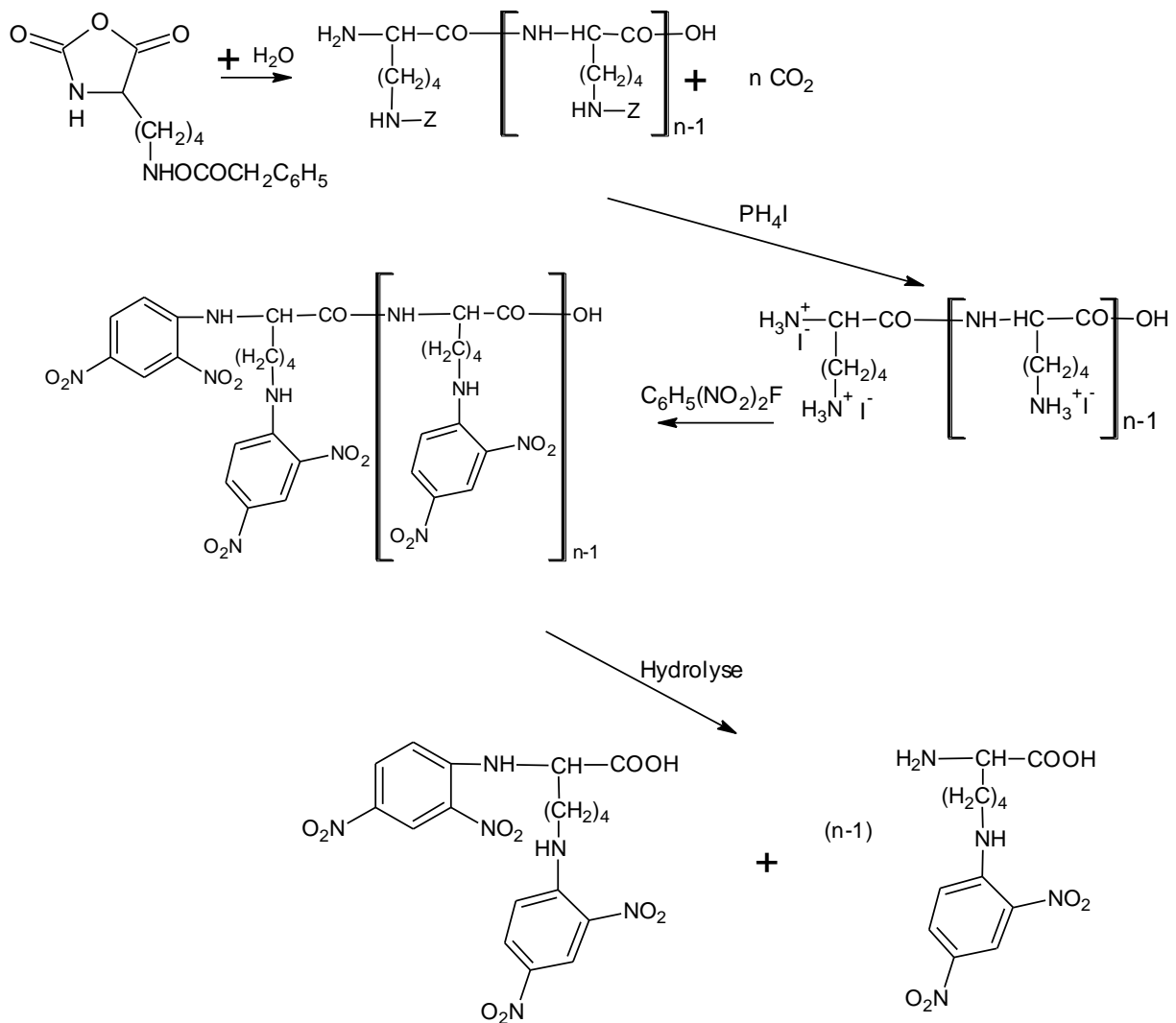


Abb. 2.6. Synthese von Polylysine durch das Erhitzen von ϵ -Benzyloxycarbonyl-L-Lysin-N-Carboxyanhydrid mit kleinen Menge Wasser als Initiator ($\text{Z} = -\text{OCOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$).^[30]

Nachdem festgestellt wurde, dass die Ringöffnungspolymerisation von N-Carbonsäureanhydrid eine initiierte Kettenwachstumsreaktion ist, sind mehrere Reaktionen, von unterschiedlichen Initiatoren gestartet, beschrieben worden.
[24],[31],[32], [33],[29], [34], [35, 36]

Weitere Arbeiten beschreiben die von Ammoniak^[31] oder Natriummethanolat^[37] initiierte Polymerisation von ϵ -Benzyloxycarbonyl-L-Lysin-N-Carboxyanhydrid in Dioxan. Die Entfernung der ϵ -Benzyloxycarbonyl-Gruppe erfolgte bei Becker et al.^[31] analog zu Katchalski über Phosphoniumiodid und bei Fasman et al.^[37] über Behandlung mit gasförmigen Salzsäure und Bromwasserstoff. Die Charakterisierung der Molmassen erfolgte über die Messung der Viskosität.^[37] Polymere mit einer

Molmasse von $2 \cdot 10^5$ g/mol wurden bei einem Monomer zu Initiator (Natriummethanolat)-Verhältnis von 600 synthetisiert.

1997 berichten Wendelmoed et al. über die Synthese von Poly-L-Lysin mit kontrollierten Molmassen.^[38] Durch Variierung der Synthesebedingungen (Lösungsmittel und Initiator) wurden Polymere mit kleineren Molmassen (1500 – 6000 g/mol) synthetisiert. Die Entschützung der ϵ -NH₂ Gruppe erfolgte analog wie bei Fasman et al. mit gasförmiger Salzsäure und Bromwasserstoff und das erhaltene Polylysinsäurehydrobromid wurde mithilfe der Dialyse gereinigt. Es wurde mittels MALDI TOF Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie, H-NMR-Spektroskopie, Gelpermeationschromatographie und Elementaranalyse bestätigt, dass polare Lösungsmittel (DMF) und nucleophile Initiatoren (primäres Amin) die Synthese von Polymeren mit niedrigeren aber kontrollierten Molmassen begünstigen.

Weitere kontrollierte Synthesen von hypervverzweigten Polylysins-Derivaten und Copolymeren des Polylysins wurden von Klok et al.^{[34],[35]} später veröffentlicht. Ziel der Synthesen war die Entwicklung von Polymeren mit komplexen und definierten Architekturen. Die erreichten Molmassen für einen Arm des hypervverzweigten Polymers lagen im Bereich von 10^4 - 10^5 g/mol. Unterschiedliche Schutzgruppen für die ϵ -Aminogruppe des Lysins in der Hinsicht einer milderen Entschützensreaktion wurden auch getestet. Die Benzyloxycarbonylgruppe wurde durch Hydrierung (für einige Copolymere mit kleineren Molmassen) und Säurehydrolyse (Bromwasserstoff und Trifluoressigsäure) entfernt. Die Synthesen erfolgten in DMF und mit unterschiedlichen Initiatoren (1,4-Diaminobutan, primäres Amin) und die Produkte wurden mittels IR-Spektroskopie, H-NMR-Spektroskopie, Gelpermeationschromatographie, Elementaranalyse und MALDI TOF Massenspektrometrie charakterisiert.

2.2.3 Gewählte Strategie

Keine von den oben beschriebenen Synthesen wurden mit dem Ziel der Synthese von hochmolekularen Polylysins-Homopolymeren durchgeführt. Das in dieser Arbeit synthetisierte Poly-L-Lysin sollte für den Einsatz als Flockungshilfsmittel getestet werden.

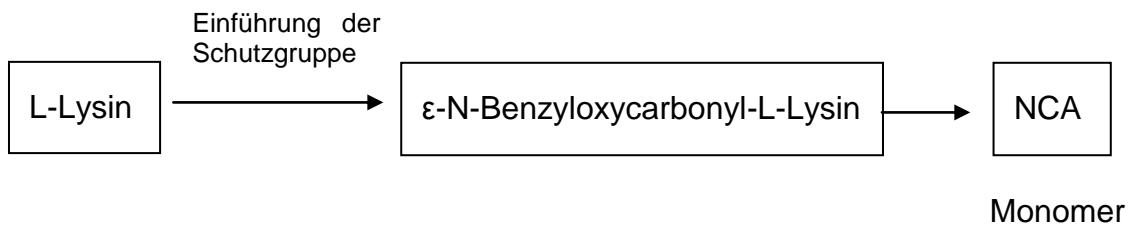
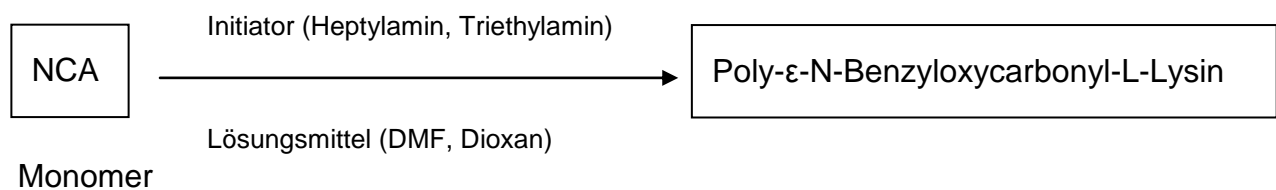
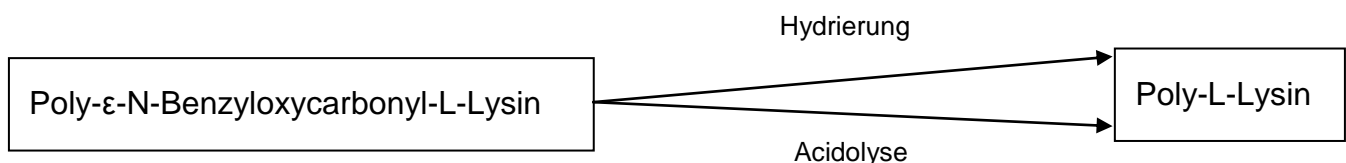
Zur Erfüllung der technischen Anforderungen für den Einsatz von Polylysins in den Koagulations- bzw. Flockungs-Prozessen ergibt sich die Aufgabe hochmolekulare

und mit möglichst enger Molmasseverteilung lineare Polymere zu synthetisieren. Aus den vorliegenden Arbeiten sollte die optimale Kombination der Syntheseparameter identifiziert werden, um diesen Zweck zu erfüllen. Bei den in den Kapitel 2.2.2 beschriebenen Synthesen konnten Unterschiede festgestellt werden bei der Auswahl des Lösungsmittels, des Initiators und der Schutzgruppe für die ϵ -NH₂ Gruppe.

Es hat sich gezeigt, dass die Synthese in DMF kontrollierbar ist, vorausgesetzt höhere Syntheseanforderungen werden erfüllt (höhere Reinheit der Reaktanden, Synthese unter hohem Vakuum^[39]). Außerdem ist DMF ein Lösungsmittel, welches die Analytik des Produkts auch begünstigt. Die erreichten Molmassen lagen aber eher im mittleren Bereich. In Dioxan und mit basischen Initiatoren können dagegen hochmolekulare Polymere erhalten werden, auf Kosten der Reaktionskontrolle.^[40]

Allgemein wurde in den bisherigen Arbeiten die seitliche ϵ -NH₂ Gruppe mit der Benzyloxycarbonyl- Schutzgruppe blockiert. Die Einführung anderer Schutzgruppen wie z.B. Trifluoroacetyl-, 9-Fluorenylmethoxycarbonyl- und 6-Nitroveratryloxycarbonyl- Gruppe wurde auch in Betracht genommen. Aufgrund der Kosten und der bestehenden Informationen über die Einführung und Abspaltung (Hydrierung und Acydolyse) wurde auch in dieser Arbeit die seitliche Aminogruppe mit dem Benzyloxycarbonyl-Rest geschützt. Die Hydrierung als Methode zur Abspaltung der Benzyloxycarbonyl Schutzgruppe stellt eine günstige Variante dar.

Die geplanten Syntheseschritte und die verschiedenen Syntheseparameter für die Poly-L-Lysin Synthese in dieser Arbeit sind in dem folgenden Schema zusammengefasst.

Schritt 1: Monomer-Synthese:Schritt 2: ROP- Ringöffnungspolymerisation:Schritt 3: Abspaltung der Schutzgruppe:**2.2.4 Mechanismen der Ringöffnungspolymerisation**

Für die Polymerisation der N-Carbonsäureanhydride in Lösung sind Initiatoren erforderlich. Als Initiatoren werden protische und aprotische Nucleophile wie z.B. primäre oder sekundäre Amine, aprotische Basen wie tertiäre Amine, aber auch organometallische Verbindungen eingesetzt.

Ringöffnungspolymerisationsreaktionen, die über nucleophile Initiatoren gestartet werden, führen zu Polymeren mit kleineren Molmassen, aber kontrollierteren Polymerisationsgraden. Basische Initiatoren werden eingesetzt, um höhere Molmassen zu erzielen. Außerdem hängen Molmassen und Molmassenverteilung vom verwendeten Lösemittel und vom eingestellten Monomer/Initiator- Verhältnis ab.^[40] In unpolaren Lösemitteln wie z.B. Dioxan und mit Triethylamin als Initiator werden hochmolekulare Polypeptide erhalten, während in polarem Lösemittel wie z.B. Dimethylformamid (DMF) und mit nucleophilen Initiatoren (primäre Amine) niedermolekulare Polypeptide mit eng verteilter Molmasse erhalten werden.

Die Art des eingesetzten Initiators bestimmt auch den Reaktionsmechanismus für die Ringöffnungspolymerisation. Für die Experimente in dieser Arbeit sind nucleophil und basisch initiierte Mechanismen relevant. Sie werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Der „**Aminmechanismus**“ ist in den Abbildungen 2.7 und 2.8 dargestellt. Die Initiierung erfolgt durch nucleophilen Angriff des Initiators an einer Carbonylgruppe des N-Carbonsäureanhydrids. Es kommt zur Öffnung des NCA-Rings. Aus der Carbamat-Endgruppe kann CO_2 abgespalten werden und die resultierende Amingruppe startet das Kettenwachstum (Abb. 2.8.a).

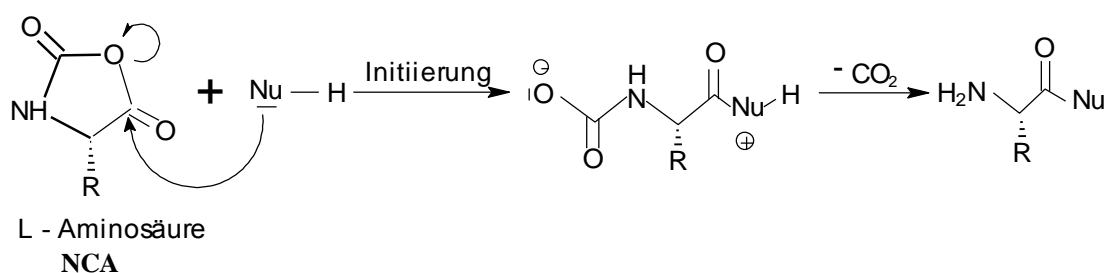


Abb. 2.7. Initiierung durch nucleophilen Angriff des Initiators einer Carbonylgruppe des N-Carbonsäureanhydrids (NCA).^[38]

Wenn die Decarboxylierung der Carbamat-Endgruppe langsam ist, verläuft das Kettenwachstum nach dem Mechanismus mit aktiviertem Monomer (Abb. 2.8.b). Beide Kettenwachstumsmechanismen liefern strukturell gleiche Polypeptide mit einer Amingruppe an einer Seite der Kette und dem eingebautem Initiator an der anderen Seite.

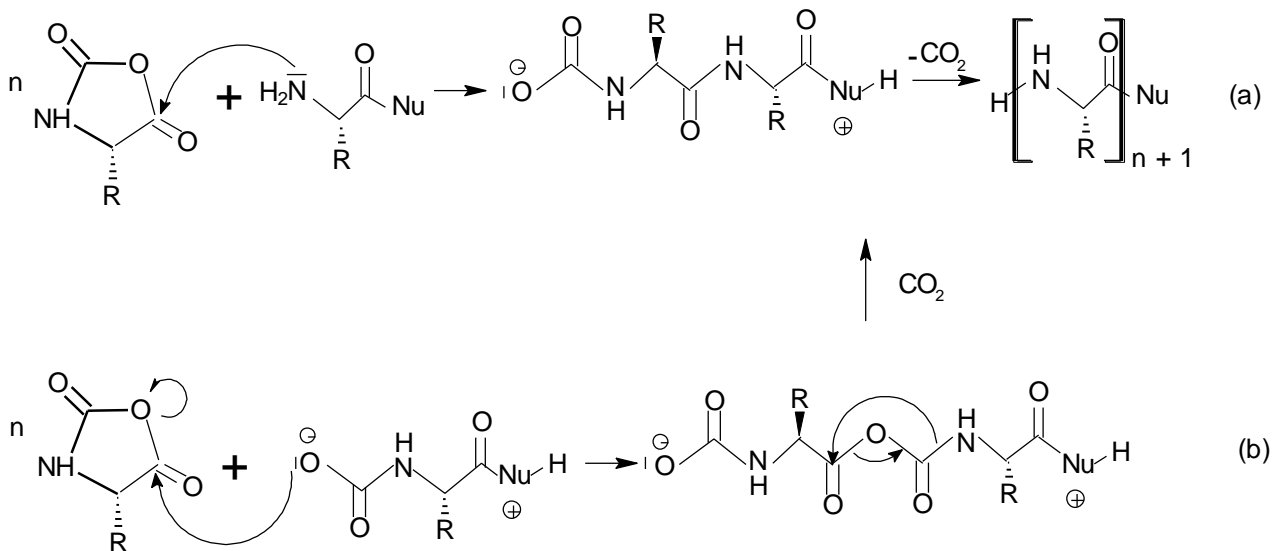


Abb. 2.8. Kettenwachstumsreaktionen nach der nucleophilen Initiierung.^[38]

Abbildungen 2.9 und 2.10 zeigen den **Mechanismus mit aktiviertem Monomer**. Die Initiierung erfolgt durch Deprotonierung des N-Carbonsäureanhydrids mittels einer Base (tertiäres Amin) unter Bildung eines NCA – Anions (aktiviertes Monomer). Dieses reagiert mit einem anderen NCA-Molekül zu einem Dimer das eine elektrophile N-Acyl NCA Endgruppe und eine nucleophile Carbamat-Endgruppe beinhaltet.^[38]

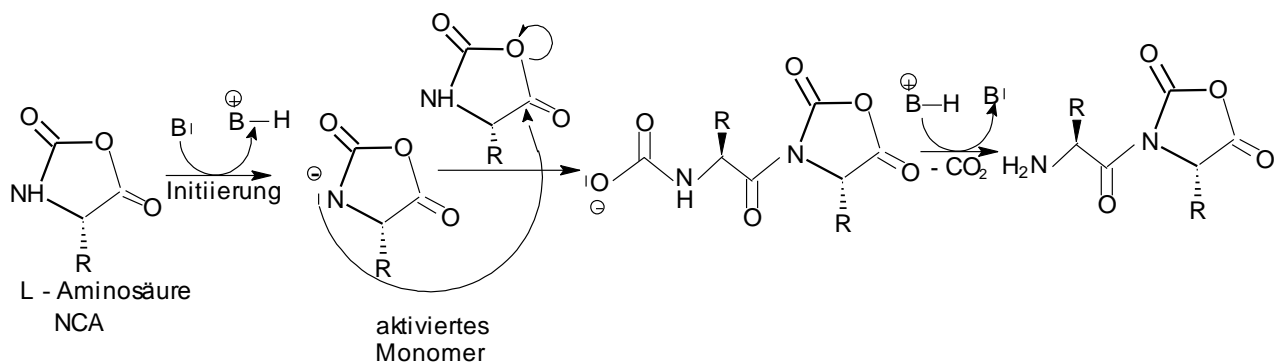
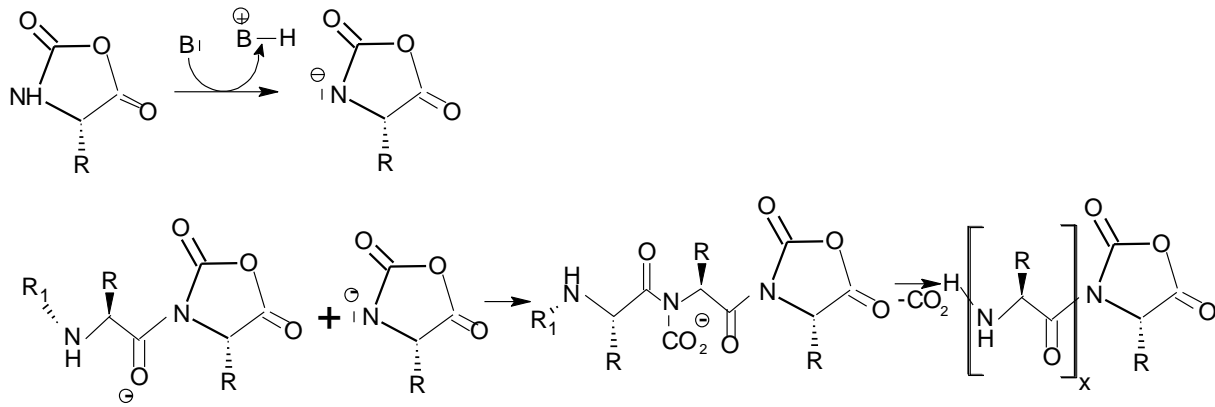


Abb. 2.9. Initiierung bei dem Mechanismus mit aktiviertem Monomer.^[38]

Das Kettenwachstum kann stattfinden via Amin-Endgruppe, via Carbamat-Endgruppe oder über einen nucleophilen Angriff des neugebildeten NCA-Anions auf der N-Acyl-NCA-Endgruppe (Abb. 2.10).



$R_1 = \text{COOH}^-$ oder H

Abb. 2.10. Kettenwachstum bei dem Mechanismus mit aktiviertem Monomer.^[38]

Polymerisationsreaktionen, die nach diesem Mechanismus verlaufen, liefern Polypeptide mit einer Amin-Endgruppe an einer Seite der Kette und einer N-Acyl-NCA Endgruppe an der anderen Seite (ohne eingebauten Initiator). Während der Umwandlung des Poly- ϵ -N-Benzylloxycarbonyl-L-Lysins in Poly-L-Lysin findet auch die Hydrolyse der N-Acyl-NCA Endgruppe zur Carbonsäure-Endgruppe statt (Abb. 2.11).

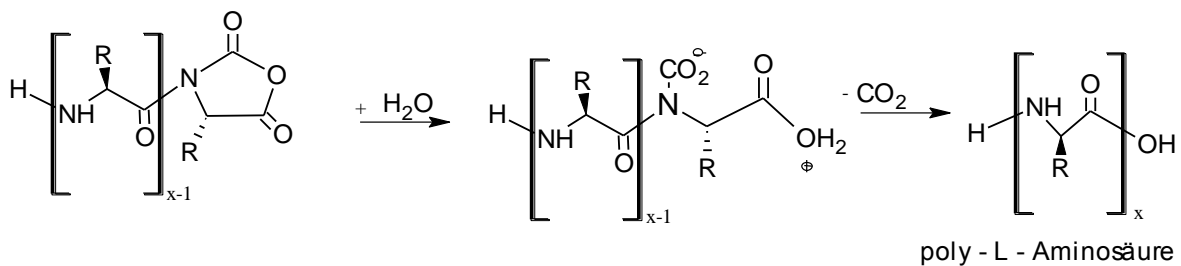


Abb. 2.11. Hydrolyse^[38]

Der ausgewählte Syntheseweg ist in der Abbildung 2.12 zusammengefasst:

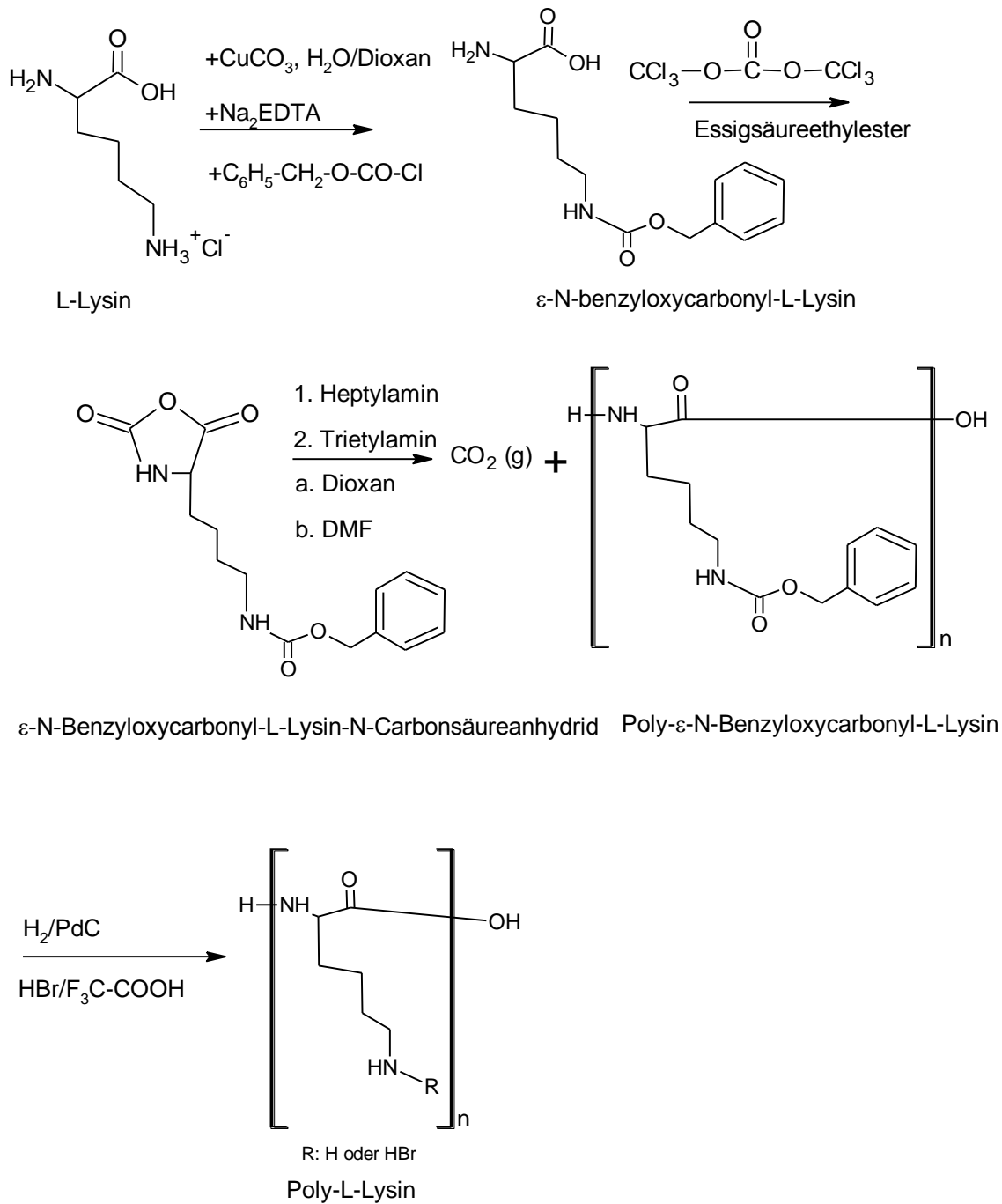


Abb. 2.12. Poly-L-Lysin Synthese.

2.3 Verwendete Methoden zur Polymercharakterisierung

Für die Charakterisierung der Zwischen- und Endprodukte wurden quantitative und qualitative Methoden wie Elementaranalyse, spektroskopische Methoden wie Infrarotspektroskopie und Kernresonanzspektroskopie sowie spezielle Methoden zur

Bestimmung der relativen Molmassen und der Molmassenverteilung angewendet. Diese speziellen Methoden für die Bestimmung der Molmassen und der Molmassenverteilungen werden im Folgenden kurz zusammengefasst.

2.3.1 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Eine Charakterisierungsmethode zur Bestimmung des Zahlen- und Massenmittels der Molmasse (M_n und M_w) sowie der Molmassenverteilung und Polydispersität von Polymeren ist die Gelpermeationschromatographie, auch Größenausschlusschromatographie genannt.^[41]

$$M_n \equiv \frac{\sum_{i=1}^k N_i M_i}{\sum_{i=1}^k N_i} \quad (1)$$

$$M_w \equiv \frac{\sum_{i=1}^k m_i M_i}{\sum_{i=1}^k m_i} = \sum_{i=1}^k w_i M_i \quad (2)$$

N_i Anzahl der Makromoleküle in der Probe, die die Molmasse M_i besitzen, wobei M_k die größte vorkommende Molmasse ist.

m_i die Gesamtmasse der Makromoleküle mit der Molmasse M_i

w_i Massenbruch

Prinzipiell ist eine HP GPC-Anlage wie in der Abbildung 2.13 beschrieben aufgebaut:

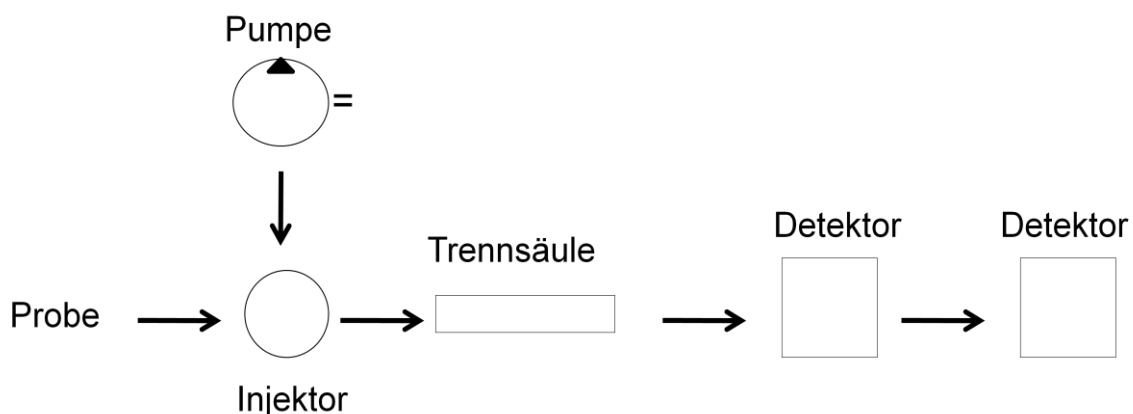


Abb. 2.13. Prinzipieller Aufbau einer GPC-Anlage.^[41]

Die zu untersuchende Probe wird in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und über der stationären Phase in der Trennsäule eluiert. Die Trennsäule ist mit porösen Gläsern oder Kieselgelen, Polymeren oder Polysacchariden mit Korngrößen im Bereich von 5-10 µm gefüllt^[42] und wird kontinuierlich mit Lösungsmittel gespült. Die Trennung der Moleküle erfolgt auf Grund ihrer unterschiedlichen Größe (hydrodynamisches Volumen in einem Lösungsmittel).^[25] Während der Elution findet ein dynamisches Gleichgewicht statt, d.h. die Moleküle verteilen sich ständig zwischen der mobilen und der stationären Phase. Zuerst passieren die größeren Moleküle die Säule, da die kleineren Moleküle in den Poren der stationären Phase frei eindringen können (permeieren) und einige Zeit in der stationären Phase verweilen, somit zeigen die unterschiedlichen Moleküle unterschiedliche Elutionszeiten.

Die Detektion erfolgt in der Regel durch Messung des Brechungsindex oder der UV-Absorption des Eluats. Im Chromatogramm wird das Detektionssignal als Funktion des Elutionsvolumens aufgetragen.

Die GPC ist keine Absolutmethode und daher ist eine Kalibrierung mit geeigneten Eichsubstanzen notwendig. Die Molmassen der unbekannten Makromoleküle können ermittelt werden durch Vergleich der Elutionszeiten mit denen der Eichsubstanzen.

Wenn die Eichsubstanz und die zu untersuchende Substanz keine ähnliche Struktur und physikalische Eigenschaften haben, treten deutliche Abweichungen auf.

2.3.2 Viskosimetrie

Durch Lösen von Polymeren in einem Lösungsmittel wird die Viskosität der Lösung als Funktion der Art des Lösungsmittels, Art, Molmasse und Konzentration der Polymeren und Temperatur erhöht.^{[25],[43]}

Grundlage für die Messung der Viskosität einer Lösung nach der Kapillarmethode ist das Hagen-Poiseuille'sche Gesetz:

$$\eta = \frac{\pi r^4 p t}{8 l V} \quad (3)$$

r Durchmesser der Kapillare, (m)

p Druck in Pa

V/t Flüssigkeitsvolumen, das pro Zeiteinheit durch die Kapillare strömt, (m^3/s)

l Länge der Kapillare, (m)

wobei für die Fließzeiten der Lösung und des Lösungsmittels gelten:

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi \rho r^4}{8 \eta l} \quad \text{und} \quad \frac{V}{t_0} = \frac{\pi \rho_0 r^4}{8 \eta_0 l} \quad (4) \text{ und } (5)$$

ρ, ρ_0 Dichte von Lösung und Lösungsmittel, (kg/m^3)

η_0 Viskosität des Lösungsmittels ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)

Der Quotient zwischen der Viskosität der Lösung und des Lösungsmittels wird als relative Viskosität bezeichnet:

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t \rho}{t_0 \rho_0} \quad (6)$$

η_{rel} Relative Viskosität

η Viskosität der Lösung ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)

η_0 Viskosität des Lösungsmittels ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)

Für verdünnte Lösungen drückt sich die Viskositätserhöhung durch die spezifische Viskosität aus:

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{rel}} - 1 \quad (7)$$

Da die spezifische Viskosität stark konzentrationsabhängig ist, wird die reduzierte Viskosität eingeführt. Gelöste Polymere erhöhen die Viskosität des Lösemittels sogar bei sehr niedrigen Konzentrationen und die Viskositätserhöhung hängt von den hydrodynamischen Volumen des gelösten Stoffes ab. Der Grenzwert der reduzierten Viskosität für unendliche Verdünnung wird als Grenzviskositätszahl oder Staudinger-Index bezeichnet:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (8)$$

c Konzentration

Die Auswertung der Messergebnisse erfolgt durch graphische Auftragung nach Huggins:^[25]

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \quad (9)$$

Der Staudinger-Index $[\eta]$ steht für das hydrodynamische Volumen pro Gramm Polymer und ermöglicht dadurch die Bestimmung der mittleren Molmasse von Polymerproben durch Viskositätsmessungen. Gelöste Polymere liegen als statistische Knäuel in der Lösung vor. Die Dichte eines solchen Knäuels nimmt mit steigender Molmasse ab. Nach dem Kuhn'schen Wurzelgesetz gilt für ideale Knäuel in verdünnter Lösung:

$$\rho_{eq} = K_p \cdot M^{0,5} \quad (10)$$

ρ_{eq} äquivalente Knäuelldichte (Dichte einer Kugel, die eine dem betrachteten Knäuel äquivalente Viskositätserhöhung bewirkt)

K_p dichtebezogene Konstante

M Molmasse, (g/Mol)

Das hydrodynamische Volumen eines solvatisierten Knäuels hängt auf die gleiche Weise von der Molmasse ab. Daher ist auch die intrinsische Viskosität $[\eta]$ eine Funktion der Molmasse. Für den Fall des idealen Knäuels gilt:

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c} = K \cdot M^{0,5} \quad (11)$$

K empirisch ermittelte Konstante

M Molmasse

η_{sp} spezifische Viskosität

c Konzentration des gelösten Polymers

Allgemein gilt die Mark-Houwink –Gleichung:

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (12)$$

a Exponent, der hydrodynamische Wechselwirkungen zwischen Lösemittel und Makromolekül beschreibt

Ausgehend von der Mark-Houwink-Gleichung (12) und der von Benoit festgestellten Abhängigkeit (Gleichung 13) kann die universelle Kalibrierung für die Molmassebestimmung mittels Gelpermeationschromatographie erfolgen:

$$\log([\eta_1]M_1) = \log([\eta_2]M_2) \quad (13)$$

$$\log M_2 = \frac{1}{1 + a_2} \log \frac{K_1}{K_2} + \frac{1 + a_1}{1 + a_2} \log M_1 \quad (14)$$

M₁ Molmasse des Kalibrationspolymers

M₂ Molmasse des untersuchten Polymers

Wenn K und a für beide Polymere bekannt sind, kann aus der Kalibrationskurve für Polymer 1 (Kalibrationspolymer), eine Eichbeziehung für Polymer 2 ermittelt werden. Dieses Vorgehen ist nicht nur dann nötig, wenn Polymere mit unterschiedlichen Monomerbausteinen vorliegen, sondern auch bei Polymeren eines Monomertyps mit unterschiedlicher Kettenarchitektur (linear, sternförmig, kammförmig). Auch in diesem Fall können K und a differieren, es besteht eine andere Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius vom Molekulargewicht M.

2.3.3 Dampfdruckosmometrie

Die Dampfdruckosmometrie oder „Vapor pressure osmometry“ (VPO) ist eine Methode zur Bestimmung der Molmasse eines Polymeren, die auf der Erniedrigung des partiellen Dampfdruckes des Lösungsmittels von Polymerlösungen im Vergleich zu dem des reinen Lösungsmittels beruht.^{[26], [41]}

In einem Dampfdruckosmometer befinden sich in einem geschlossenen, thermostatisierten und mit Lösungsmittel gesättigten Raum zwei Thermistoren auf

welchen jeweils ein Tropfen Lösungsmittel und ein Tropfen Lösung eines Polymers aufgebracht wird. Die Dampfdrücke von Lösung und Lösungsmittel sind verschieden und weil sie über der Dampfphase in Kontakt sind, kondensiert auf dem Thermistor mit der Lösung Lösungsmittel aus der Dampfphase bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Da beim Kondensieren Wärme freigesetzt wird, steigt die Temperatur des Lösungstropfens an. Eine vorherige Abgleichung der beiden Thermistore über eine Wheatstonesche Brücke ermöglicht die Messung der kleinsten Temperaturunterschiede. Die Temperaturdifferenz (gemessen wird die Widerstandsdifferenz) ist ein Maß für die Dampfdruckerniedrigung durch die gelöste Substanz und für die Molmasse, vorausgesetzt die Konzentration der Lösung ist bekannt.

Ausgehend von der van't Hoff Gleichung:

$$\pi = \frac{RT}{M} \cdot C + Bc^2 + Cc^3 + \dots \quad (15)$$

π	osmotischer Druck
R	Gaskonstante
T	absolute Temperatur
M	Molmasse des gelösten Stoffes
c	Konzentration des gelösten Stoffes
B	2. Virialkoeffizient
C	3. Virialkoeffizient

kann π ausgedrückt werden als:

$$\pi = K_D \cdot \Delta T \quad (16)$$

$$K_D = A \cdot \frac{\Delta H_1}{T \cdot V_1} \quad (17)$$

ΔT	Temperaturdifferenz zwischen den Thermistoren
V_1	Molvolumen des Lösungsmittels
A	Apparatekonstante

K_D Konstante, die für jedes Lösungsmittel und jede Temperatur mittels Kalibrierung mit einer Substanz bekannter Molmasse bestimmt wird.

Ein Abbruch der Reihenentwicklung nach dem ersten Glied ergibt:

$$\frac{\Delta T}{c_{(c \rightarrow 0)}} = V_1 \frac{RT^2}{\Delta H_1} \cdot \frac{1}{\overline{M}_n} \quad (18)$$

\overline{M}_n Molmassen-Zahlenmittel

$$\overline{M}_n = \frac{K_{\text{exp}}}{\frac{\Delta T}{c_{(c \rightarrow 0)}}} \quad (19)$$

K_{exp} = experimentell bestimmte Konstante

Eine Kalibrierung des Gerätes ist notwendig. Die Kalibrierung erfolgt über Durchführung einer Messreihe für verschiedene Konzentrationen einer bekannter Eichsubstanz und die Berechnung der Konstante durch Extrapolation.^[44]

2.4 Methoden zum Testen der Wirkung als Flockungshilfsmittel

In nächsten Abschnitt werden die Laborversuche, die im Rahmen der Charakterisierung für den Einsatz als Flockungshilfsmittel durchgeführt worden sind, kurz erläutert.

2.4.1 Jar-Test

Prinzipiell basiert die Jar-Test-Methode auf der Klärung von Trüben und Suspensionen durch Flockung und anschließender Sedimentation der Trübstoffe.^[45]

Die Jar-Test-Methode ist eine Standardmethode zur Beurteilung der erreichbaren Klärung schwach getrüelter Rohwasserproben und zur Bestimmung optimaler Dosierung von Flockungsmitteln und Flockungshilfsmittel, im Labormaßstab. Eine typische Versuchsreihe besteht aus 7 Schritten:

- Rohwassercharakterisierung (Temperatur, pH-Wert, Trübung, Härte, etc.),
- Füllung der Becher, Flockungsmittel Dosierung (z.B. Aluminiumsulfat),
- Rührphase 1- Hydrolyse,
- Dosierung Flockungshilfsmittel,
- Rührphase 2- Flockenwachstum,
- Sedimentation der Flocken,
- Probenentnahme.

Mithilfe dieser Methode können die von Flockungsmitteln und Flockungshilfsmitteln gegebenen Einflüsse (Art, Zugabemenge, Aufeinanderfolge der Dosierung) und auch die verfahrenstechnischen Parameter (Rührintensität und Rührdauer) in den einzelnen Testphasen sowie die Wirkung der Absetzdauer auf die Zielgröße „Klärung“ untersucht und optimiert werden. Messgröße ist dabei immer die Resttrübung des geklärten Wassers.^[46]

Trübung ist eine optische Eigenschaft einer Flüssigkeit die dessen Klarheit beschreibt. Die Trübung wird durch suspendierte und kolloide Stoffe in der Flüssigkeit die einen anderen Brechungsindex als die Flüssigkeit haben, hervorgerufen. Ist eine Flüssigkeit klar, passiert ein inzidenter Lichtstrahl ohne Abschwächung die Probe. Ist aber die Flüssigkeit trübe, wird ein Teil des Lichtstrahls gestreut (Abbildung 2.14). Es kann die Schwächung der durchgehenden Lichtstrahlung (Winkel 0°) oder das Streulicht (Winkel 90°) für die Bestimmung der Trübung gemessen werden. Anhand der Messmethode gibt es meist zwei gebräuchliche Einheiten für die Trübungswerte die wie folgt definiert sind:

FAU „Formazine Attenuation Units“ – Durchlichtmessung (Winkel 0°)

FNU „Formazine Nephelometric Units“ – Streulichtmessung (Winkel 90°)

1 FAU = 1 FNU

Formazin ist eine Trübungsstandardflüssigkeit, die geschaffen worden ist um Trübungen in Flüssigkeiten vergleichbar messen zu können.

Formazin-Standard ($C_2H_4N_2$) 4000 FNU : 5 g Hexamethylentetramin + 0,5 g Hydrazinsulfat in 100 ml destilliertem Wasser.

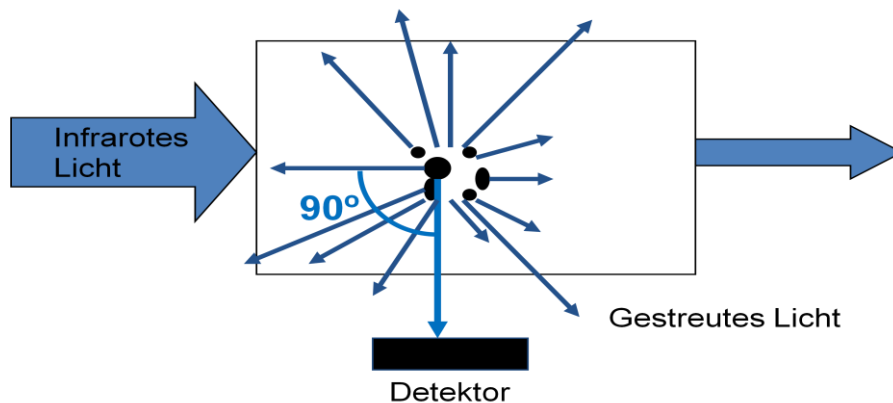


Abb. 2.14. Prinzip der Trübungsmessung nach DIN/EN 27027, ISO 7027. Messung des gestreuten Lichtes.

2.4.2 Schlammvolumenindex

Der Schlammvolumenindex ist ein Maß für die Absetzbarkeit des Belebtschlammes. Er gibt an welches Volumen 1 g Schlamm (bezogen auf den Trockenrückstand) nach 30 Minuten Absetzdauer pro 1 L Belebtschlamm einnimmt.^[47] Der Schlammvolumenindex wird mittels Gleichung 20 berechnet.

$$SVI = \frac{V}{TR} \quad (20)$$

V eingenommenes Schlammvolumen [ml]

TR Trockenrückstand [g/L]

Je geringer der Wert für SVI umso besser ist die Absetzbarkeit des Belebtschlammes und somit kann eine bessere Entwässerung oder Eindickung erreicht werden.

2.4.3 CST-Messung nach DIN EN 14701

Die CST-Messung findet Verwendung zur vereinfachten Bestimmung der Entwässerbarkeit von Schlämmen durch Filtration. CST ist die Abkürzung für Capillary Suction Time (Kapillare Fließzeit). Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, dass die Entwässerung durch Saugwirkung erreicht wird, die durch die Kapillarkwirkung eines für die Chromatographie geeigneten absorbierenden Filterpapiers auf den Schlamm ausgeübt wird.^[48] Die CST-Messung ist von vielen Faktoren beeinflussbar. Dazu zählen die Papiereigenschaften, Feststoffkonzentration

des Schlammes und die Temperatur des Schlammes. Gerade die Temperatur des Schlammes ist eine entscheidende Eigenschaft, da die Filtrierbarkeit mit der Temperatur abnimmt. Um den Messfehler zu minimieren ist eine Temperierung der Proben angesagt. Das Ergebnis der CST-Messung wird auf den prozentualen Trockenrückstand der Schlammprobe bezogen. Höhere CST Werte sind eine Aussage für schlechte Entwässerung des Schlammes.

2.5 Biologische Abbaubarkeit. Zahn-Wellens-Test nach EN ISO 9888

Der Zahn-Wellens-Test ist ein statischer standardisierter Test zur Bestimmung des biologischen Abbaus wasserlöslicher organischer Substanzen durch aerobe Mikroorganismen (Inokulum bestehend aus Belebtschlamm).^{[49],[50]} Die zu prüfende Substanz wird, für einen Zeitraum von maximal 28 Tagen, in einem mineralischen Medium mit Belebtschlamm als Inokulum, im Dunklen oder bei diffuser Beleuchtung inkubiert. In regelmäßigen Zeitabständen werden Proben aufgenommen, die DOC-Werte bestimmt und die DOC-Abnahme berechnet. Unter dem DOC-Wert versteht sich die Summe des im Wasser gelösten Kohlenstoffs.

Eine nach 3 Stunden von dem Testbeginn entnommene Probe dient zur Abschätzung des an Schlamm adsorbierten Anteils an Testsubstanz. Parallel zu dem Testansatz werden ein Blindwert, ein Referenzansatz mit einer biologisch abbaubaren Substanz zur Kontrolle der Aktivität des Inokulums und ein Ansatz zur abiotischen Elimination mitbestimmt. Die mikrobielle Aktivität in dem Ansatz zur abiotischen Elimination wird durch Zugabe einer anorganischen toxischen Substanz verhindert und somit entspricht eine DOC-Abnahme in dem abiotischen Ansatz möglichen anderen Eliminationsvorgängen wie z.B. Ausgasen in die Luft.

Die Berechnung der prozentualen biologischen Abbaubarkeit erfolgt mittels Gleichung 21:

$$D_t = \left(1 - \frac{C_T - C_B}{C_A - C_{BA}} \right) \times 100 \quad (21)$$

D_t prozentuale DOC-Abnahme

C_T	DOC-Konzentration im Testansatz zum Zeitpunkt der Probenahme [mg/l]
C_B	DOC-Konzentration im Blindwertansatz zum Zeitpunkt der Probenahme [mg/l]
C_A	DOC-Konzentration im Testansatz 3 h nach Testbeginn [mg/l]
C_{BA}	DOC-Konzentration im Blindwertansatz 3 h nach Testbeginn [mg/l]

Zur Auswertung der Ergebnisse werden Abbaukurven durch Auftragung der prozentuellen Abbaubarkeit nach der Zeit erstellt. Abbildung 2.15 zeigt ein Beispiel einer Abbaukurve für Diethylenglykol.

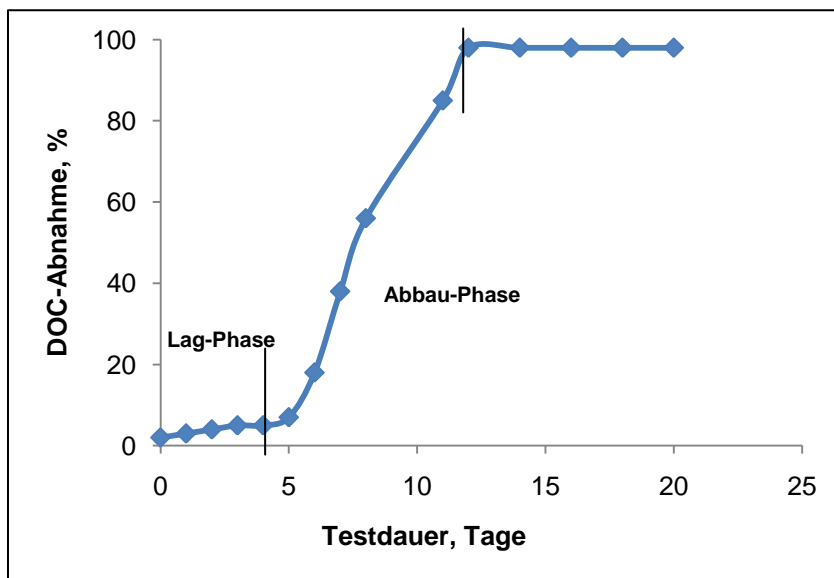


Abb. 2.15. Biologischer Abbau von Diethylenglykol im statischen Test.^[49]

Die Kurve in der Abbildung 2.15 stellt einen typischen Verlauf des Tests über eine Lag-Phase oder Adaptation, Abbau-Phase und einen Endpunkt dar. Die Lag-Phase ist die Zeitdauer in Tagen zwischen dem Beginn eines Tests und dem Erreichen einer ausreichenden Adaptation und/oder Selektion der abbauenden Mikroorganismen. Dies ist der Fall, wenn eine chemische Verbindung oder ein organisches Material etwa 10% des maximalen Abbaugrades erreicht hat.^[49] Die Abbau-Phase beschreibt die Zeit in Tagen zwischen dem Ende der Lag-Phase und dem Erreichen von etwa 90% des Abbaugrades. In der Lag-Phase sind die Bakterien aktiv, sie wachsen und synthetisieren die notwendigen Substanzen für den Abbau ohne sich zu vermehren. Die Abbaugeschwindigkeit ist kleiner als in der

Abbauphase. Die Lag-Phase ist gut erkennbar wenn die Probenahme in kürzeren Zeitabständen statt findet.

Ein Nachteil des Zahn-Wellens Tests ist, dass zwischen den möglichen Eliminationsvorgängen biologischer Abbau, Adsorption und Strippung nicht eindeutig unterschieden werden kann.^[51] Eine erkennbare Lag-Phase und die Gleichsetzung der Elimination nach drei Stunden mit dem adsorbierten Anteil sowie die gleichzeitige Durchführung eines Versuches zur abiotischen Elimination sollen den biologischen Abbau bestätigen.

2.6 Pfropfcopolymerisation

Die Pfropfcopolymerisation ist eine Methode bei der an gewissen Stellen einer homopolymeren Rückgratkette andere Monomere durch unterschiedliche Polymerisationsmethoden angebracht werden können.^[41]

2.6.1 Methode zur Pfropfung („Grafting-from“)

Zur Herstellung von Pfropfcopolymeren gibt es mehrere Methoden.^[41] Die Hauptfragestellung bei der Pfropfung ist, wie die Seitenverzweigung gestartet werden soll (siehe Abb. 2.16).

Die Pfropfcopolymerisation spielt eine wichtige Rolle bei der Modifizierung von Oberflächen. Polymeroberflächen können somit für unterschiedliche technische Anwendungen angepasst werden, die Grenzflächeneigenschaften werden angepasst, während die mechanischen Eigenschaften erhalten bleiben.

Es sind zwei Methoden grundsätzlich bekannt: „Grafting-to“ (durch Kopplung von synthetisierten Polymeren auf der Oberfläche) und „Grafting-from“ (die Copolymerisation wird von der Oberfläche gestartet).

Die „Grafting-from“ Funktionalisierung von Oberflächen kann über Glimmentladung^[52], Plasmabehandlung^[53], Gamma-^[54] und UV-Strahlung^[55] durch Erzeugung von Radikalen die die Polymerisation initiieren, erfolgen. Eine andere Möglichkeit zur Polymerisationsinitiierung von der Oberfläche stellt die Anbringung von funktionellen Gruppen, die eine Polymerisation initiieren können, an der Oberfläche dar.

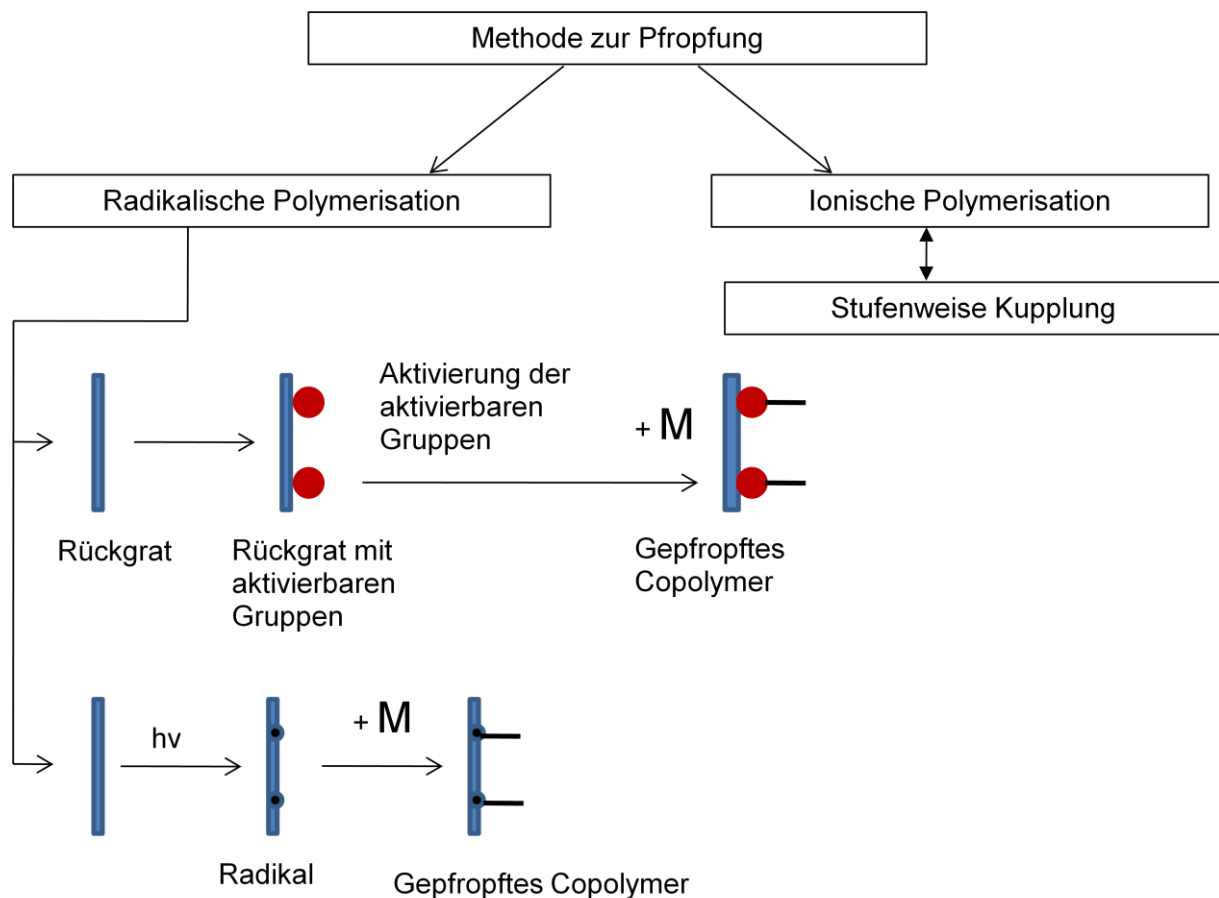


Abb. 2.16. Schematische Darstellung der Pfropfmethoden.

Die Ringöffnungspolymerisation von N-Carbonsäureanhydriden könnte von primären Aminen initiiert werden. In Kapitel 2.2.4 sind die Mechanismen der amininitiierten Ringöffnungspolymerisation der NCAs dargestellt. Es ist bekannt, dass die primären Amine eine Polymerisation nach beiden Mechanismen starten können. Wenn die Polymerisation nach dem „Amin Mechanismus“ verläuft, gelingt die Pfropfung der Polypeptide an der Oberfläche, aber weil gleichzeitig die primären Amine als eine Base die Reaktion initiieren können, findet auch die Bildung des Homopolymers in der Lösung statt. Je größer die sterische Hinderung der Aminogruppe an der Oberfläche desto größer die Wahrscheinlichkeit, dass die Polymerisation nach dem unerwünschten „Mechanismus mit aktiviertem Monomer“ verläuft.^[56]

Die Synthese von „oberflächen-gepfropften“ Polypeptiden durch „Grafting-from“ Synthesewege hat in den letzten Jahren ein höheres Interesse gewonnen. Heise et al. beschreiben z.B. eine „grafting-from“ Modifizierung von Siliziumwafern mit Polyglutamat.^[56] Die Siliziumwafern wurden silanisiert und anschließend zu Amino-

terminierten SAMs (Self Assembled Monolayer) vorfunktionalisiert. Die Amino-Terminierten SAMs wurden benutzt, um die Ringöffnungspolymerisation des γ -Benzyl-L-glutamat-N-carbonsäureanhydrid an der Oberfläche zu initiieren.

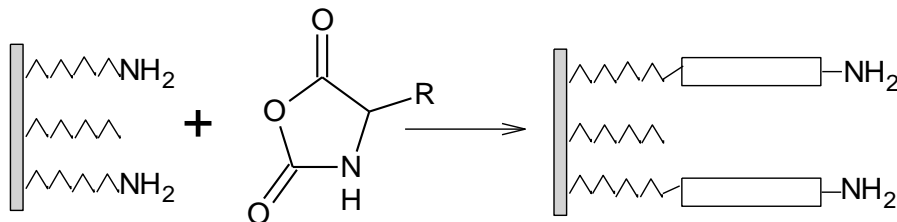


Abb. 2.17. „Graftig-from“ Polymerisation von γ -Benzyl-L-glutamat-N-carbonsäureanhydrid.^[56]
($R = -CH_2CH_2COOCH_2C_6H_5$)

Die Polymerisation erfolgte über Tauchen der SAMs in eine 2-3% γ -Benzyl-L-glutamat-N-carbonsäureanhydrid Lösung in Dioxan über 14 Tage bei Raumtemperatur. Die Oberflächenmodifizierung wurde mittels XPS (Röntgen Photoelectronspektroskopie) und Kontaktwinkel-Messungen bestätigt. Die Schichtdicke wurde über ellipsometrische Bestimmung bestimmt und IR-Messungen dienten zur Erkennung der α -Helix Sekundärstruktur des Polypeptids.

Wang und Chang untersuchten die Stimuli-Responsivität von oberflächenfixierten Polyglutaminsäure und Polylysin.^[5] Träger aus Quarz und Siliziumoxid wurden unter Vakuum mit APS (Aminopropyltriethoxysilan) silanisiert und anschließend erfolgte mittels Oberflächen-Initiierte Gasphasenabscheidung Polymerisation (SI-VDP) die Polymerisation von γ -Benzyl-L-Glutamat-N-Carbonsäureanhydrid oder ϵ -N-Benzoyloxycarbonyl-L-Lysin-Carbonsäureanhydrid. Zur Entfernung der Benzyl- bzw. Benzyloxycarbonyl- Schutzgruppe wurden die Träger in einer HBr/Benzol Mischung für eine Stunde mit Ultraschall behandelt. Der Erfolg der Oberflächenmodifizierung wurde mittels IR-Spektroskopie und Ellipsometrie nachgewiesen. Danach folgten Untersuchungen über Stimuli- induzierte Konformationsänderungen der Poly-Glutaminsäure und Poly-Lysin. Der Effekt von pH-Änderungen, von der Anwesenheit von Kationen und kationischer oberflächenaktiver Stoffe wie z.B. Ca^{2+} -Ionen und Decylammoniumchlorid für Poly-Glutaminsäure und der Effekt von der Anwesenheit von Anionen und anionischen oberflächenaktiver Stoffe wie ClO_4^- Ionen und Sodiumdodecylsulfat (SDS) wurden untersucht und erfolgreich bestätigt mit Hilfe

folgender Charakterisierungsmethoden: FTIR, Ellipsometrie, Kontaktwinkel, Circular dichroismus.

Werden poröse Membranen, z.B. Polyethylentheraphthalat Kernspurmembranen durch Oberflächenfunktionalisierung von Polylysin modifiziert, können die Änderungen der Porengröße durch die Aktion unterschiedlicher Stimuli untersucht werden (Abb. 2.18).

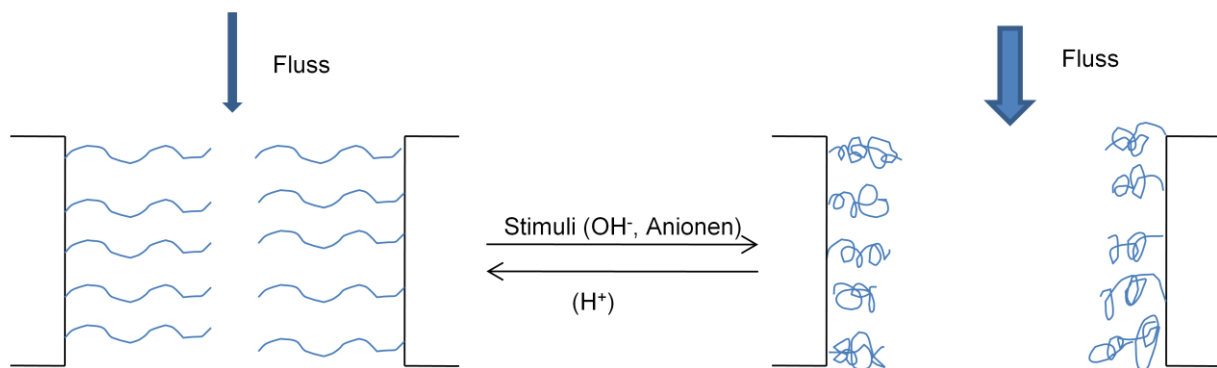


Abb. 2.18. Änderung der Porengröße in einer Membranpore, oberflächenfunktionalisiert mit dem stimuli-responsiven Polymer- Polylysin.

2.6.2 Oberflächenfunktionalisierung von Membranen durch Pfropfung

Wie in dem Abschnitt 2.6.1 erwähnt soll die Pfropfung des ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysins über die Ringöffnungspolymerisation des Monomers über die Initiierung durch an der Oberfläche fixiertes Amin erfolgen (Abbildung 2.19).

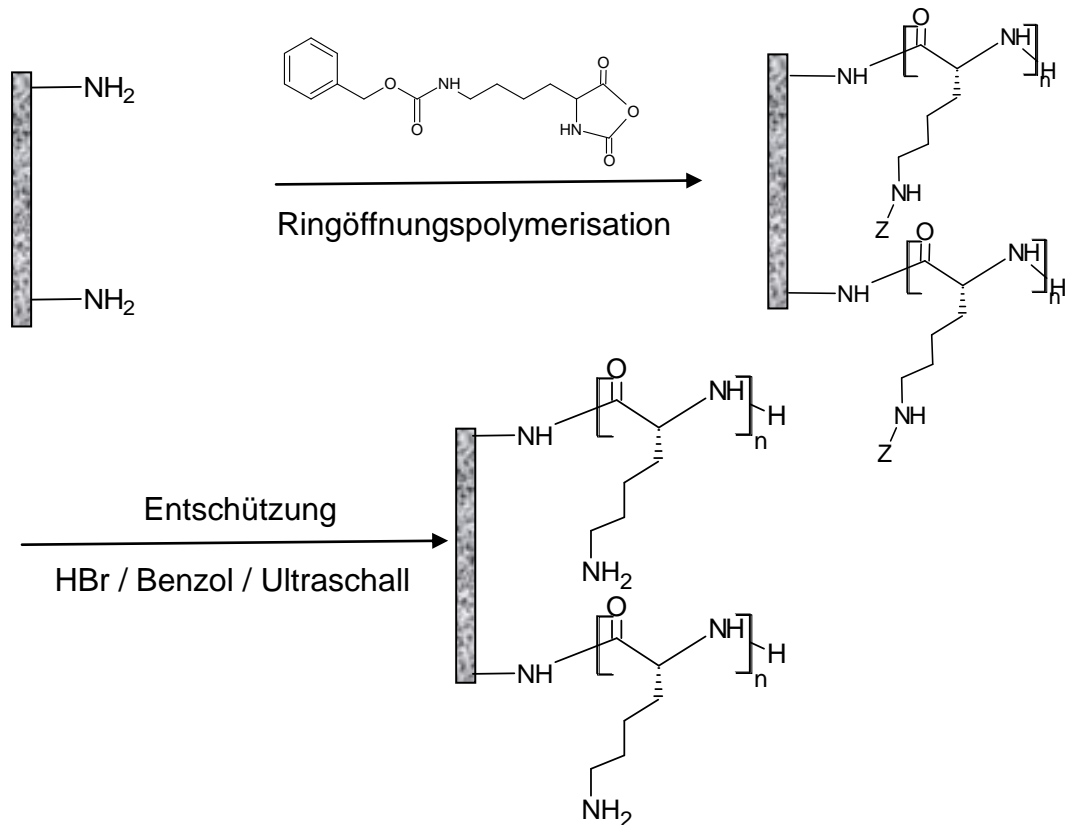


Abb. 2.19. Polymerisation von ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin an der Oberfläche ($\text{Z} = -\text{OC}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$).

Die Polyethylenterephthalat (PET) Kernspurmembranen haben isozylindrische Poren und eine gleichmäßige Porenstruktur.^[57]

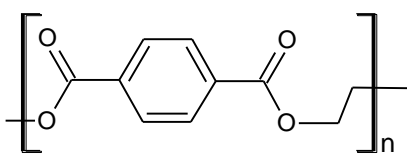


Abb. 2.20. Polyethylenterephthalat.

Die Porendichte und die Porengröße der Membran können über den Herstellungsprozess gesteuert werden. Die Herstellung solcher Membranen besteht aus zwei Stufen, die erste Stufe ist der Beschuss dünner PET-Folien mit Edelgasen und die zweite ist die Ätzung der Folien.^[58]

Aufgrund der definierten Porenstruktur und der Möglichkeiten der Anbringung von unterschiedlichen funktionellen Gruppen wurden die PET-Membranen öfter als Modellsystem genommen. Es liegen viele Arbeiten über PET-Membran-

Modifizierungen in der Literatur vor. Es wurden Möglichkeiten für weitere Oberflächenmodifizierungen entwickelt, aber auch die Funktionalität der modifizierten PET-Membran wurde untersucht. Folgende Abbildung zeigt einige Beispiele über Oberflächenmodifizierungen an PET-Kernspurmembranen (Abbildung 2.21).

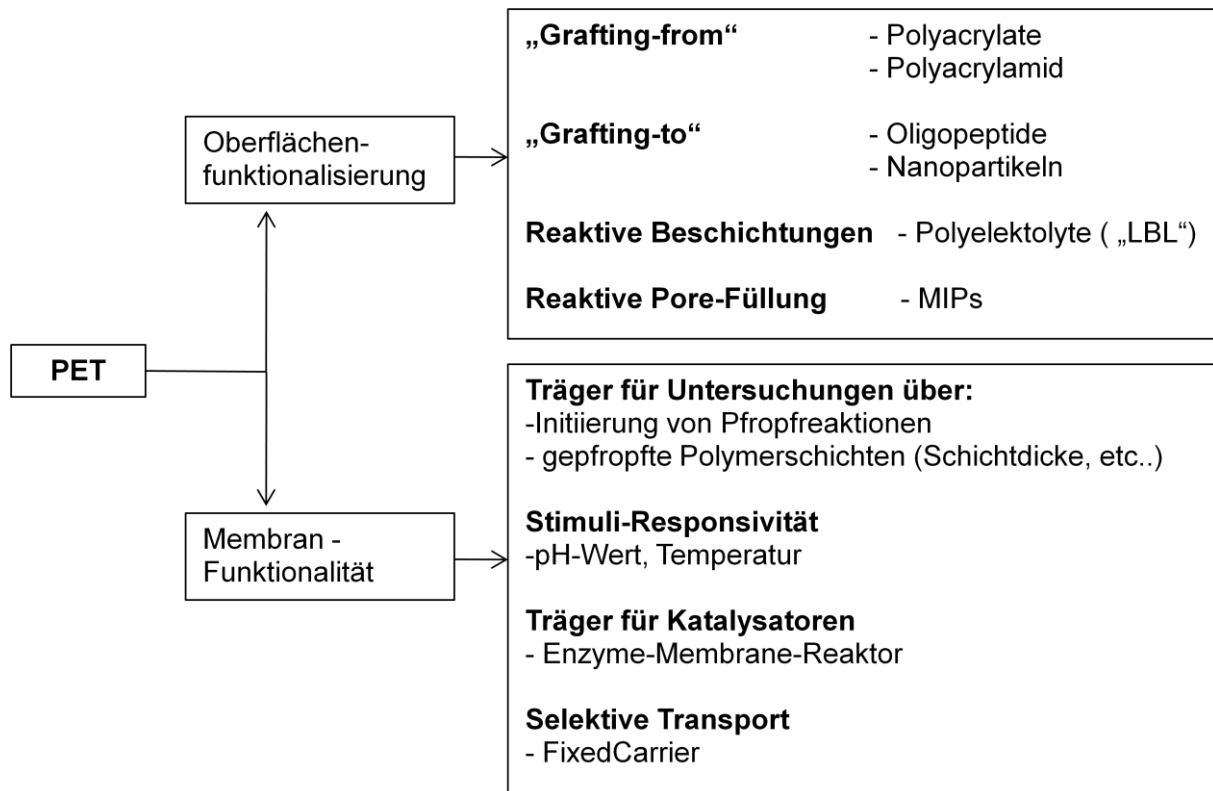


Abb. 2.21. Beispiele für Oberflächenmodifizierungen an PET-Kernspurmembranen.^[59]

Die PET Struktur erfüllt die Voraussetzungen für die Anbringung von freien Aminogruppen über die Umwandlung der Carboxylgruppen an der Membranoberfläche. Papra et al. beschreiben die Pfropfung von Polypeptiden an einer PET Membranoberfläche nach vorheriger Vorfunktionalisierung mit Aminogruppen. Die Pfropfung erfolgte auf zwei Wegen: einerseits durch sequentielle Kopplung analog zu Merrifield und andererseits durch Anbringung vorsynthetisierter Polypeptide an der mit Aminogruppen vorfunktionalisierten Oberfläche.^[60]

Die Dichte und der Anzahl der Carboxylgruppen können durch oxydative Hydrolyse, wie die Abbildung 2.22 zeigt erhöht werden.

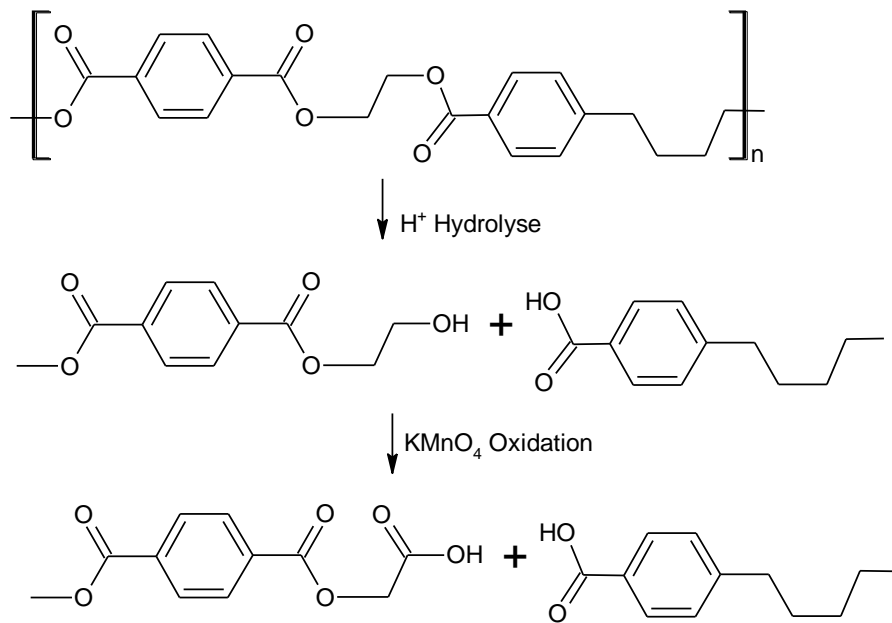


Abb. 2.22. Oxydative Hydrolyse von PET.^[61]

Die Umwandlung der Carboxylgruppen zu Amingruppen kann über folgende Schritte (Abb. 2.23) erzielt werden: Umsetzung in einen Acylisoharnstoff mit N,N' – Diisopropylcarbodiimid, Aktivierung mit 1-Hydroxybenzotriazol und anschließende Reaktion mit einem multifunktionellen Amin (z.B. Diamin).^[58]

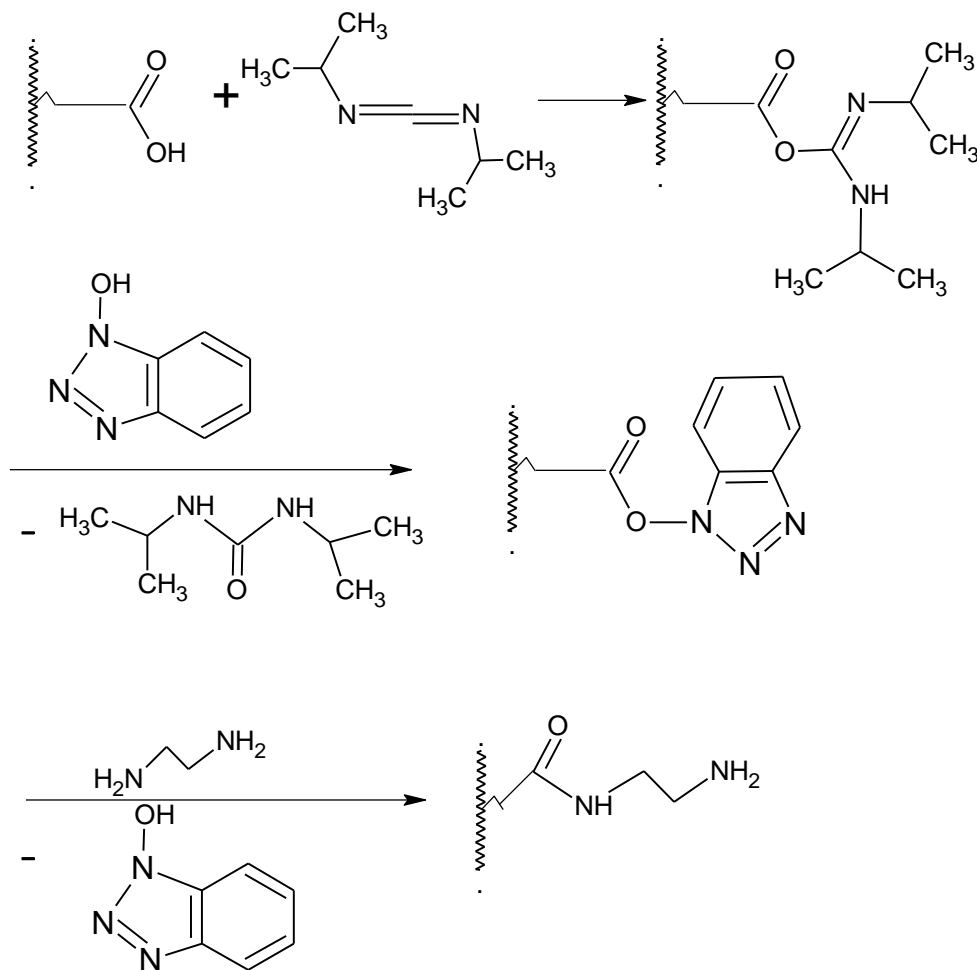


Abb. 2.23. Aktivierung der carboxylierten Oberfläche und anschließende Aminierung.^[62]

2.7 Methoden zur Charakterisierung poröser Membranen

2.7.1 Quantitative Funktionalgruppenbestimmung

Carboxylgruppenbestimmung

Eine quantitative Bestimmung der Carboxylgruppenkonzentration an einer Membranoberfläche ist über reversible ionische Thionin-Bindung (Farbstoffbindung) möglich.^[63] Der Farbstoff bindet sich beim neutralen pH-Wert an die Carboxylgruppe und kann in einem sauren Medium wieder in der Lösung frei gesetzt werden.

Die Quantifizierung erfolgt mittels Fluoreszenzspektrometrie.

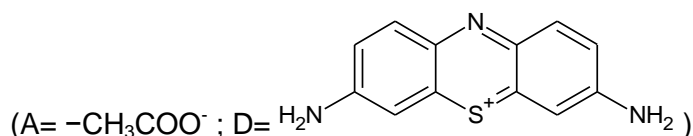
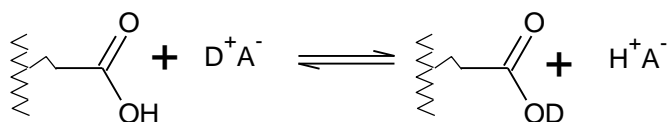


Abb. 2.24. Mechanismus der Bindung von Thionin zum selektiven fluoreszenzspektroskopischen Carboxylgruppennachweis.^[63]

Aminogruppenbestimmung

Ein quantitativer Nachweis der Aminofunktionalisierung an einer Membranoberfläche ist analog der Carboxylgruppenbestimmung, über die selektive Aminogruppenmarkierung mit dem Farbstoff Orange II (Abb. 2.25) möglich. Der Farbstoff wird ionisch bei pH 3 an die Aminogruppe gebunden. Bei pH 12 wird der Farbstoff über Deprotonierung der Amine von der Aminogruppe abgelöst und die Konzentration des abgelösten Farbstoffs in der Lösung über UV/VIS-Spektroskopie bestimmt.

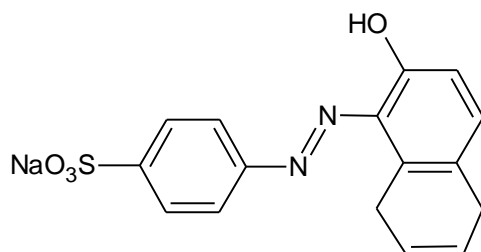


Abb. 2.25. Farbstoff Orange II.

2.7.2 Permporometrie

Die Permporometrie ist eine Methode, bei der der Gasfluss einer benetzten Probe in Abhängigkeit vom angewandten Messdruck so lange kontinuierlich verfolgt wird, bis alle Poren geöffnet sind, was die Bestimmung einer Porengrößenverteilung ermöglicht.^[64] Grundsätzlich werden für Porometermessungen die Poren der Probe mit einer Flüssigkeit bekannter Grenzflächenenergie gefüllt. Um den Gasfluss durch die Poren messen zu können, muss zuerst die Flüssigkeit aus den Poren verdrängt werden, was nur mit Energieaufwand in Form von Druck erfolgen kann. Wichtig ist, eine Flüssigkeit mit geringerem Dampfdruck auszuwählen, um eine Öffnung der

Poren durch Verdampfen der Flüssigkeit auszuschließen. Durch die Erhöhung des Gasdruckes in kleineren Schritten öffnet sich zuerst die größte Pore („bubble point“) und danach die kleineren Poren und der Gesamtgasstrom wird ermittelt.

Die Laplace-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Porendurchmesser und dem angewandten Druck.^{[65], [66]}

$$\Delta P = \frac{4 \cdot \gamma_{lg} \cdot \cos\theta}{d_p} \quad (22)$$

γ_{lg} Grenzflächenenergie flüssig/gasförmig der Flüssigkeit

θ Kontaktwinkel der Flüssigkeit

d_p Porendurchmesser

Zur Vereinfachung der Auswertung sollte die ausgewählte Flüssigkeit, neben einem geringeren Dampfdruck, eine sehr geringe Oberflächenspannung (Grenzflächenenergie) haben, um möglichst kleine Poren noch messen zu können. Für eine solche Flüssigkeit, die die Poren komplett benetzt wird $\cos\theta$ in der Gleichung 22 gleich eins.

An einer Probe werden zwei Messungen durchgeführt, eine im trockenen Zustand und eine in dem mit Flüssigkeit benetzten Zustand. Die Verteilungskurve wird ermittelt durch Vergleichen der Gasflussraten beider Messungen.

2.7.3 Stofftransport durch Membran – Konvektiver Fluss

Eine spezielle Form der Hagen-Poiseuille Gleichung (Gl. 23) beschreibt den Transport eines Lösungsmittels durch eine poröse Membran aufgrund eines Druckgradienten.^[67]

$$J_V = \frac{V}{A_{\text{Membran}} \cdot \Delta t} = \frac{\varepsilon_M \cdot \Delta P \cdot r_p^2}{8 \cdot \eta \cdot L_M}, \quad (23)$$

Durch Umstellung der Gleichung wird die Permeabilität als Verhältnis des Volumenflusses zum Transmembrandruck erhalten:

$$\frac{J_V}{\Delta P} = \frac{\varepsilon_M \cdot r_p^2}{8 \cdot \eta \cdot L_M} \quad (24)$$

V	Volumen des Permeats
A_{Membran}	Membranfläche
Δt	die Zeit in der das Volumen V aufgefangen wurde
ε_M	Porosität
r_p	Porenradius
η	Viskosität
L_M	Dicke der Membran

Gleichung 23 zeigt bei konstantem Transmembrandruck eine Proportionalität des Volumenflusses zum Porenradius. Daraus ergibt sich, dass bei einer signifikanten Verkleinerung der Porengröße, z.B. durch Konformationsänderung eines stimuli-responsiven Polymers, eine vollständige Blockierung des Flusses erzielt werden kann.

2.7.4 Elektrokinetische Charakterisierung

Elektrochemische Doppelschicht

„Elektrochemische Doppelschicht“ oder „Elektrolytische Doppelschicht“ sind Namen für Grenzschichten an denen sich elektrisch geladene Schichten gegenüberstehen. Wenn Elektrolyt-Lösungen aufgrund einer Druckdifferenz durch Kapillaren oder Porensysteme strömen, wird ein Potential namens Strömungspotential erzeugt. Angenommen, dass ein Gleichgewicht zwischen der Festkörperoberfläche und der Elektrolyt-Lösung besteht, so wird es zu einer unterschiedlichen Ladungsverteilung der frei beweglichen Ladungsträger an der Phasengrenzfläche im Vergleich zum Inneren kommen. Für den relativen Überschuss einer Ionensorte und eine Verarmung ihrer Gegenionen an der Phasengrenze wurde der Begriff der elektrochemischen Doppelschicht eingeführt (Abbildung 2.26).

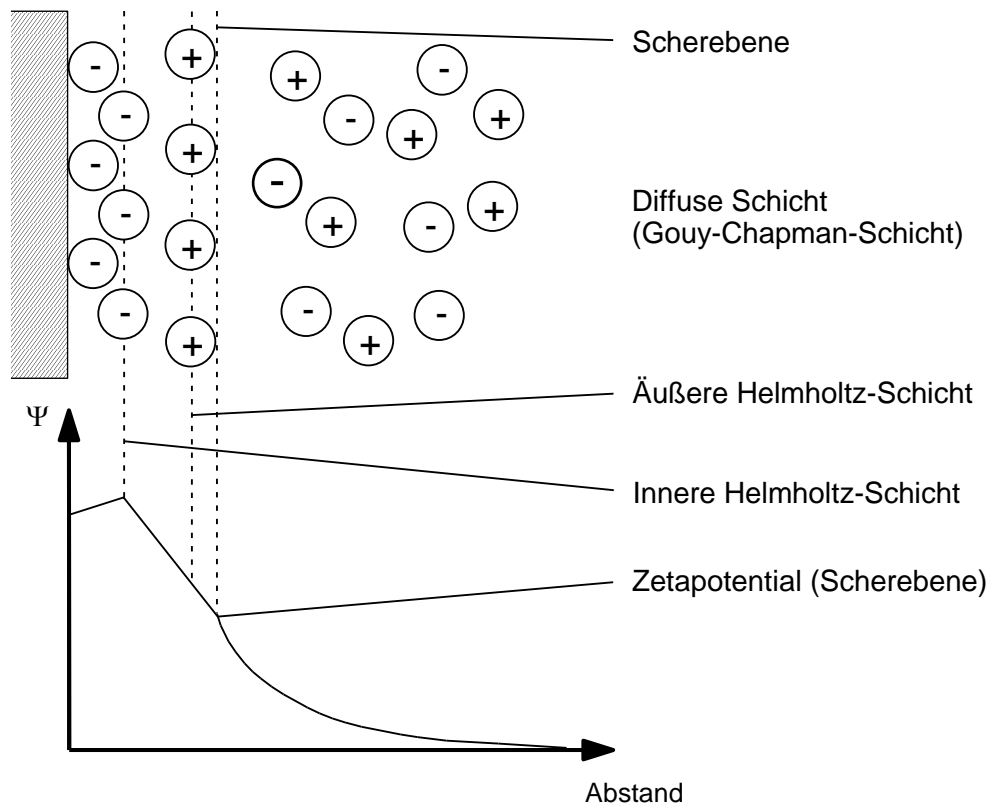


Abb. 2.26. Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht nach dem GOUY-CHAPMAN-STERN-GRAHAME-Modell. ^{[68], [69]}

Aus der Abbildung ist zu erkennen, dass die elektrochemische Doppelschicht in eine starre STERN-Schicht, welche die innere und äußere HELMHOLTZ-Schicht beinhaltet und eine diffuse GOUY-CHAPMAN-Schicht unterteilt wird. Die graphische Darstellung des Potentials in Abhängigkeit vom Abstand zeigt einen linearen Ablauf für die STERN-Schicht und einen zu Null exponentiellen Verlauf für die diffuse Schicht.

Zetapotential

Durch den Aufbau einer elektrochemischen Doppelschicht an der Grenzfläche fest/flüssig resultiert ein nach Außen wirksames Potential, das elektrokinetisches Potential oder Zetapotential genannt wird (vgl. Abb. 2.26). Da es nach außen wirksam ist, kann somit eine Aussage über den Ladungszustand einer Oberfläche gegeben werden. Außerdem kann mit dieser Messgröße die Wirkung von oberflächenaktiven Substanzen und der Einfluss von pH-Wert-Änderungen beschrieben werden. Mit Hilfe der Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung kann das Zetapotential aus dem Strömungspotential durch eine Kapillare, deren Kapillarradius

im Vergleich zur Dicke der elektrochemischen Doppelschicht groß ist, berechnet werden, vorausgesetzt eine laminare Strömung durch die Kapillare erfolgt.^{[69], [70]}

$$\zeta = \frac{K_L \cdot \eta}{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{\Delta E}{\Delta P} \quad (25)$$

ζ	Zetapotential [V]
K_L	Leitfähigkeit der Lösung [$\Omega^{-1}m^{-1}$]
η	dynamische Viskosität der Lösung [Pa s]
ε_r	Dielektrizitätskonstante der Lösung
ε_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums [F m ⁻¹]
ΔE	Strömungspotential [V]
ΔP	Druckdifferenz [Pa]

Durch eine Auftragung des Zetapotentials gegen den pH-Wert entstehen charakteristische Kurvenverläufe in Abhängigkeit von der Oberflächenladung des durchströmten Materials. Der pH-Wert bei dem das Zetapotential einen Absolutwert von Null aufweist, wird isoelektrischer Punkt genannt. An diesem Punkt erscheint die Oberfläche der Kapillare oder Membran nach Außen ungeladen.

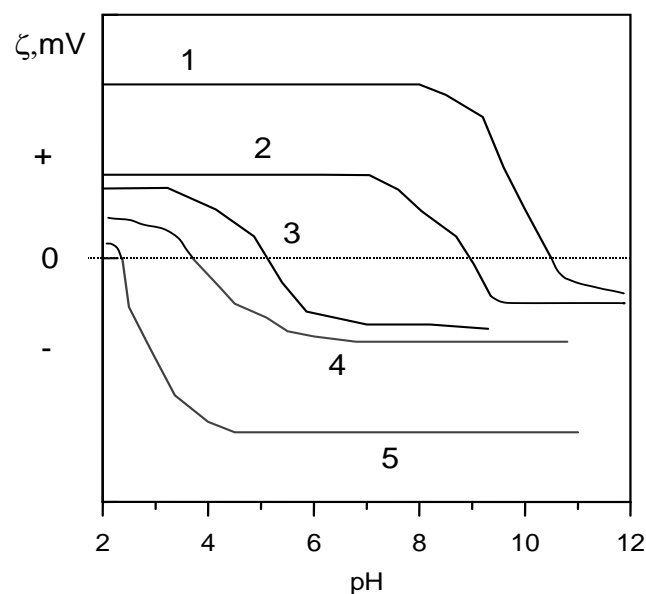


Abb. 2.27. Schematische Darstellung typischer Zetapotential-Profile als Funktion des pH-Werts. stark basisch (1); schwach basisch (2); nicht ionisch (3); schwach sauer (4); stark sauer (5).^[71]

3 Ziel

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von Polylysins-Homopolymeren im Hinblick auf den Einsatz als biologisch abbaubares Flockungshilfsmittel in Fest-Flüssig Trennungsprozesse. Zusätzlich sollte die Stimuli-Responsivität, des an PET-Membranoberflächen gepfropften Polylysins, untersucht werden.

Für den Einsatz als Flockungshilfsmittel sollen lineare Polymere mit höchstmöglicher Molmasse erzielt werden.

Zunächst ist die Auswahl geeigneter Synthesewege über eine Literaturrecherche notwendig. Die Synthese und die Charakterisierung von ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin-N-Carbonsäureanhydrid (das Monomer für die Ringöffnungspolymerisation) ist auch Teil dieser Arbeit. Das Monomer und die Zwischenprodukte (ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin) bei der Monomer-Synthese werden mit Elementaranalyse, IR und ^1H NMR Spektroskopie charakterisiert. Die Erzielung von Polymeren mit höherer Molmasse sollte über die Auswahl geeigneter Lösungsmittel bzw. Initiatoren erfolgen. Dabei sollen zwei unterschiedliche Lösungsmittel und zwei unterschiedliche Initiatoren für die Ringöffnungspolymerisation eingesetzt werden.

Die Charakterisierung der Polymere sollte mit Elementaranalyse, ^1H NMR-Spektroskopie, Gelpermeationschromatographie, Dampfdruckosmometrie und Viskosimetrie durchgeführt werden. Standardisierte Tests und Verfahren wie Jar-Test-Methode, Schlammvolumenindex, Capillary Suction Time sollen eingesetzt werden zur Beurteilung der Wirkung als Flockungshilfsmittel in der Wasseraufbereitung und Schlammbehandlung. Die biologische Abbaubarkeit sollte in Anlehnung an die ISO 9888 mit dem Zahn-Wellens-Testverfahren geprüft werden.

Des Weiteren sollten PET-Kernspurmembranen mit 400 nm Porendurchmesser mit Poly- ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin durch oberflächeninitiierte Ringöffnungspolymerisation funktionalisiert, die Benzyloxycarbonyl-Schutzgruppe abgespaltet und anschließend die Stimuli-Responsivität dieser modifizierten Membranen untersucht werden.

Dabei werden die Membranen gravimetrisch über den Funktionalisierungsgrad und über Permeabilitätsmessungen charakterisiert. Die Stimuli Responsivität als Poren-Schließung und -Öffnung sollte durch Permeabilitätsmessungen unterschiedlicher

Lösungen (Wasser unterschiedlicher pH-Werte und Salzlösungen verschiedener Konzentrationen) getestet werden. Zetapotential-Messungen für originale, vorfunktionalisierte und mit Polylysin funktionalisierte Membranen sollen Informationen über die unterschiedlichen Oberflächenladungen liefern.

Im Abschluss werden PET Membranen mit 1000 nm Porendurchmesser mit Poly- ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin funktionalisiert. Nach der Entfernung der Benzyloxycarbonyl-Schutzgruppe sollte die Möglichkeit einer Hochverzweigung des gepfropften Poly-L-Lysins untersucht werden.

4 Experimentelles

4.1 Synthese des Poly-L-Lysin

4.1.1 Stufe 1: ϵ -N-benzyloxycarbonyl-L-Lysin

In Anlehnung an van Dijk-Wolthuis et al.^[38] wurden 10,3 g (0,043 mol) Kupfer (II)-Carbonat einer L-Lysin-Hydrochlorid-Lösung (14,7 g, 0,0806 mol) in heißem Wasser (170 ml) langsam zugegeben und im Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Mischung über eine Glassfritte filtriert und die Lysin-Kupfersalz-Reste mit heißem Wasser aus dem Filterkuchen gespült. Das blaue Filtrat wurde mit 40 ml 2 M Kaliumhydrogencarbonat und 100 ml Dioxan verdünnt und auf 0°C runter gekühlt. 33 ml einer Chlorameisensäurebenzylester-Lösung in Dioxan wurde in kleinen Portionen über einen Zeitraum von 2 Stunden der blauen Lösung zugegeben und die Mischung wurde für weitere 10 Stunden bei 0°C weiter gerührt und anschließend über eine Glasfritte filtriert, mit Wasser, Ethanol 95% und Ether gewaschen und kurz getrocknet^[72]. Das somit erhaltene ϵ -N-Benzoyloxycarbonyl-L-Lysin-Kupfer-Salz wurde danach in 170 ml 2 M HCl unter langsamen Erhitzen gelöst und 125 ml 0,1 M NaEDTA Lösung wurden zugegeben. Um eine vollständige Dekomplexierung zu erreichen wurde die Reaktionsmischung kurz auf 80°C erhitzt. Die Ausfällung des ϵ -Benzoyloxycarbonyl-L-Lysins erfolgte nach Neutralisation der Reaktionsmischung auf pH 7 mit 2 M NaOH. Der weiße Niederschlag wurde über Nacht bei 4°C gelagert, anschließend filtriert und vakuumgetrocknet. Ausbeute 11,32 g (77%).

Das entstandene Produkt wurde mittels Elementaranalyse, Infrarot-Spektroskopie und ¹H-NMR charakterisiert, wodurch der Erfolg der Synthese bestätigt wurde (siehe Anhang).

4.1.2 Stufe 2: ϵ -N-Benzoyloxycarbonyl-L-Lysin-N-Carbonsäureanhydrid

Die Synthese von ϵ -N-Benzoyloxycarbonyl-N-Carbonsäureanhydrid erfolgte nach Poche et al.^[33]. Dazu wurden 15 g (0,053 mol) ϵ -N-Benzoyloxycarbonyl-L-lysin in 300 ml wasserfreien Essigsäureethylesters in einem mit Rückflusskühler und Stickstoffeinleitung versehenen Dreihalskolben suspendiert und bis zum Rückfluss erhitzt. Danach wurden 6,76 g (0,0178 mol) Triphosgen hinzugegeben und die

Reaktionsmischung wurde bei konstanter 70°C Rückflusstemperatur für 5 h weiter gerührt. In der Regel wurde die Reaktionsmischung klar. Falls nicht, wurde eine kleine Menge Triphosgen dazu gegeben und weitere 1-2 Stunde gerührt. Die klare Reaktionsmischung wurde bis auf -5°C runter gekühlt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde in einen Scheidetrichter gefüllt und mit 100 ml bei 0°C gekühltem Reinstwasser gewaschen. Die Essigsäureethylesterschicht wurde danach mit 100 ml auf 0°C gekühlter 0,5 %-ige NaHCO₃-Lösung (w/v) gewaschen. Anschließend wurde die Essigsäureethylester-Schicht durch Zugabe von MgSO₄ geklärt und abfiltriert. Die klare Lösung wurde mittels eines Rotationsverdampfer auf ein Drittel des Volumens auf konzentriert und durch Zugabe gleichen Volumens n-Hexan fielen die ε-N-Benzyloxycarbonyl-N-Carbonsäureanhydrid Kristalle aus. Nach Abkühlung bei -5°C über Nacht wurden die weißen ε-N-Benzyloxycarbonyl-N-Carbonsäureanhydrid Kristalle gefiltert und unter N₂ Atmosphäre getrocknet. Diese wurden vor der Polymerisation aus Essigsäureethylester umkristallisiert. Ausbeute 12,16 g (75%).

Mittels Elementaranalyse, Infrarot-Spektroskopie und ¹HNMR wurde der Erfolg der Synthese bestätigt (siehe Anhang).

4.1.3 Stufe 3: Poly-ε-N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin

Präparative Synthese

Analog zu den Versuchen von Hernandez et al^[34] wurden 10 g ε-Benzyloxycarbonyl-N-Carbonsäureanhydrid in einem 250 ml Kolben eingewogen und in 200 ml trockenem Dioxan oder Dimethylformamid gelöst. Zu dieser Lösung wurde Heptylamin oder Triethylamin entsprechend einem molaren Monomer/Initiator Verhältnis von 10, 15, 20, 25 oder 50 zugegeben. Die Reaktionskolben wurden mit einem Calciumchloridrohr versehen und das Reaktionsgemisch wurde unter Einleitung von N₂ für 24 h gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in 1000 ml Reinstwasser gegossen. Das ausgefallene Produkt wurde filtriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 7,8 – 8,5 g (85-90 %). Zur Charakterisierung siehe Kapitel 4.2.

Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik der Polymerisation in DMF und mit Heptylamin als Initiator (Monomer/Initiator = 10) wurde mittels GPC Auswertung verfolgt. Dazu wurden 1,015 g ϵ -Benzyloxycarbonyl-N-carbonsäureanhydrid in 20 ml DMF unter Schutzgas (Stickstoff) gelöst und von der Lösung 0,2 ml aufgenommen, durch Zugabe von 2 ml DMF verdünnt und für die GPC Auswertung bereitgestellt. Danach erfolgte die Zugabe des Initiators (Heptylamin, 0,046 ml) und die Lösung wurde unter Schutzgas für weitere 46 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Während der Polymerisation wurden in bestimmten Zeitabständen weitere Proben (0,2 ml) entnommen, mit DMF verdünnt und mittels GPC unmittelbar nach der Probeentnahme analysiert. Um eine weitere Polymerisation in der Probenlösung zu verhindern, wurden die entnommenen Proben mit einem Überschuss an Initiator versetzt (0,46 ml).

4.1.4 Stufe 4: Poly-L-Lysin Hydrochlorid

15 g des glasartig ϵ -Benzyloxycarbonyl-geschützten Polylysine (0,0536 mol) wurden in Trifluoressigsäure gelöst und mit 33%iger Bromwasserstoffsäure in Essigsäure (39 ml) versetzt.^[73] Nach zweistündigem Rühren wurde der ausgefallene Niederschlag (Poly-L-Lysin Hydrobromid) mit Diethylether gewaschen, filtriert und getrocknet. Weiter wurde das Produkt in Reinstwasser gelöst und durch Zugabe von 1 M NaOH wieder ausgefällt. Anschließend wurde der Feststoff abgesaugt, mit Reinstwasser gewaschen und erneut in 1M HCl Lösung gelöst. Durch anschließende Gefriertrocknung wurde Poly-L-Lysine Hydrochlorid erhalten. Ausbeute 3,5 – 4,2 g (50-60%). Zur Charakterisierung siehe Kapitel 4.2.

Versuch zur Entschutzung der ϵ -NH₂ Gruppe durch Hydrierung

0,35 g Poly- ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin wurden in 20 ml 2 M HCl Lösung gelöst und unter H₂ Einleitung wurden 0,7 g Pd-C (10% Pd) der Reaktionsmischung zugegeben. Nach 10-tägigem Rühren unter H₂-Atmosphäre wurde die Reaktionsmischung über Celite abfiltriert und das Filtrat in 20 ml Diethylether ausgefällt. Der Niederschlag wurde mittels H-NMR Spektroskopie analysiert.

4.2 Polymercharakterisierung

4.2.1 Molmassebestimmung mittels Gelpermeationschromatographie

Zur Durchführung der GPC-Messungen in dieser Arbeit wurde für Poly- ϵ -Benzyloxycarbonyl-L-Lysin als Eluent DMF mit LiBr (0,01 mol/L, Riedel-de-Haën) als Additiv verwendet und für Poly-L-lysin Wasser mit NaN_3 als Additiv verwendet. Die Flußrate betrug 1 ml/min bei einer Temperatur von 23°C. Für Poly- ϵ -Benzyloxycarbonyl-L-Lysin wurden drei Säulen (MZ SDplus 10 μm ; MZ SDplus 1000_10 μm ; MZ SDplus 100_10 μm) der Firma MZ Analysentechnik, Österreich hintereinander gekoppelt und für die Poly-L-Lysin Probe eine Säule –MZ Hema Bio des gleichen Herstellers verwendet. Für die Eichung wurde Polymethylmethacrylat (PMMA) bzw. eine Mischung aus Polyethylenoxid und Polyethylenglykol verwendet. Die Auswertung erfolgte mit der Software PSS WinGPC 6.2.

4.2.2 Viskosimetrische Untersuchungen

Die Messung der Viskosität für Polymerlösungen erfolgte mit dem Ubbelohde Viskosimeter (Abb. 4.1).

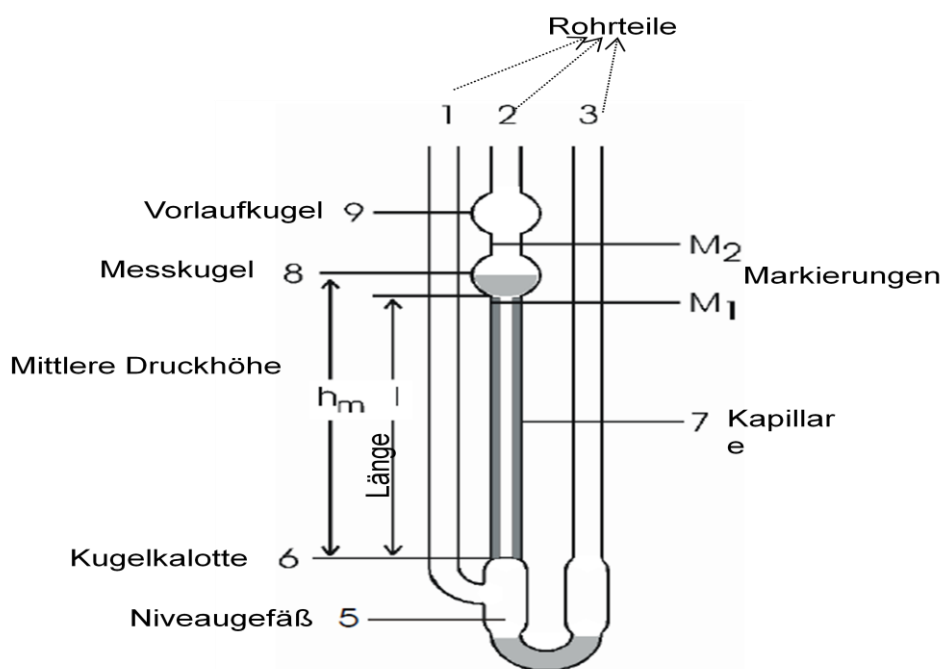


Abb. 4.1. Schematische Darstellung eines Ubbelohde Viskosimeters.^[74]

Die Viskositätsmessungen wurden gemäß DIN 51562 durchgeführt. Es wurde ein Ansatz eines geschützten Polylysins und ein Ansatz eines entschützten Polylysins gemessen.

Von den Poly- ϵ -N-Benzoyloxycarbonyl-L-Lysin und Polylysin-Proben wurden mit DMF bzw. Wasser 5 Lösungen mit einer Konzentration im Konzentrationsbereich von 0,05 – 0,25 g/dl eingesetzt und die Zeit t in der die Flüssigkeit von der Markierung M1 nach M2 fließt, gemessen. Die Fließzeiten wurden gemäß ISO 3105 korrigiert.^[75] Die spezifische und die reduzierte Viskosität wurden mit der Gleichung 7 bzw. Gleichung 8 berechnet. Aus der Auftragung der reduzierten Viskosität gegen die Konzentration und Extrapolation auf $c=0$ wurde die Grenzviskosität erhalten.

4.2.3 Molmassebestimmung mittels Dampfdruckosmometrie

Die Molmassen von zwei Polymerisationsansätzen wurden zum Vergleich mit den GPC-Auswertungen mit dem Dampfdruckosmometer der Firma Dr. H. Knauer, Berlin bestimmt. Dieses bestand aus einem auf 90 °C thermostatisierten und mit Lösemittel (DMF) gesättigten Messraum in dem sich zwei Thermistoren (temperaturabhängige Widerstände) befanden. Der Messraum war mit einem Deckel versehen und mit einem sechsstelligen Spritzenhalter abgedeckt. Zuerst wurden jeweils 4 Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen im Bereich von 0,02-0,1 mol/kg Lsm. mit der Kalibriersubstanz (Benzil) und im Bereich von 6-45 g/kg Lsm. mit der zu untersuchenden Substanz hergestellt. Zwei Spritzen wurden mit Lösemittel (DMF) gefüllt und die anderen 4 Spritzen mit der Benzil-Lösungen. Die Spritzen wurden in das Osmometer eingeführt und für 20 Minuten thermostatisiert. Das Ableseintervall wurde auf 3 Minuten eingestellt. Mit steigender Konzentration wurde jeweils ein Tropfen der Lösung auf dem linken Thermistor aufgebracht und gleichzeitig ein Tropfen des Lösemittel (DMF) auf dem rechten Thermistor. Die Thermistoren waren über eine Wheatstonesche Brücke geschaltet, wodurch ein linearer Zusammenhang zwischen ΔT und der Widerstandsänderung in der Brücke gemessen und auf einer dimensionslosen Skala angezeigt wurde. Dieser Vorgang wurde auch für die Polymerlösungen durchgeführt. Zur Auswertung wurden für die Eichung die Messwerte durch die dazugehörenden Molalitäten (mol Substanz / kg Lösungsmittel) dividiert und gegen die Molalitäten aufgetragen. Für die Polymerlösungen wurden die Messwerte durch die Gewichtskonzentrationen (g Substanz / kg Lösungsmittel)

dividiert und gegen die Konzentrationen aufgetragen. Für beide Kurven wurde eine lineare Regression durchgeführt und aus der Steigung die Konstanten K_{Eichung} [Skalenteile*kg/mol] und K_{Messung} [Skalenteile*kg /g] bestimmt. Die Molmasse [g/mol] berechnet sich aus der Teilung der K_{Eichung} durch K_{Messung} .

4.3 Biologische Abbaubarkeit. Zahn Wellens-Test

Die biologische Abbaubarkeit des im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Poly-L-Lysins wurde in Anlehnung an die DIN EN ISO 9888 bestimmt.^[49] Zum Vergleich wurde die biologische Abbaubarkeit von zwei Praestol Flockungshilfsmittel von der Firma Ashland GmbH (Praestol 185K und Praestol 854 BCS) unter gleichen Bedingungen bestimmt.

Zur Herstellung der ein Liter fassenden Testansätze wurden etwa 500 ml deio. Wasser in jeweils 1000 ml Messkolben überführt und 10 ml der Lösung A und jeweils 1 ml der Lösungen B-D mittels einer Pipette hinzugegeben.

Zusammensetzung der Lösungen A-D:

Lösung A: 8,5 g Kaliumdihydrogenphosphat, 21,75 g Dikaliumhydrogenphosphat, 33,4 Dinatriumhydrogenphosphat-Dihydrat, 0,5 g Ammoniumchlorid in einem Liter deio. Wasser.

Lösung B: 22,5 g Magnesiumsulfat-Heptahydrat in einem Liter deio. Wasser.

Lösung C: 36,4 g Calciumchlorid in einem Liter deio. Wasser.

Lösung D: 0,25 g Eisen-III-Chlorid-Hexahydrat in einem Liter deio. Wasser.

Zur Vorbereitung des Blindwertes wurde der Messkolben mit deio. Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt.

Zur Vorbereitung des Kontrollansatzes wurden dem Messkolben 100 ml einer 1g/L Lösung Polyethylenglykol 400 hinzugegeben und der Messkolben bis zur Eichmarke mit deio. Wasser aufgefüllt.

Zur Vorbereitung des Ansatzes zur abiotischen Elimination wurden dem Messkolben 100 ml einer 1 g/l Testsubstanz-Lösung hinzu pipettiert und als Hemmsubstanz zusätzlich 1 ml einer 10 g/l Quecksilberchlorid-Lösung. Danach wurde der Messkolben ebenfalls mit deio. Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt.

Zur Vorbereitung der zwei Testansätze wurden jeweils 100 ml einer 1 g/l Testsubstanz-Lösung hinzu pipettiert und der Messkolben mit deio. Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt.

Nach der Vorbereitung der entsprechenden Ansätze wurden die Inhalte der Messkolben in ein Liter fassende beschriftete Erlenmeyerkolben umgefüllt. Die Erlenmeyerkolben wurden mit einem Rührmagneten versehen und auf einen Magnetrührer gestellt. Zu diesem Zeitpunkt erfolgte die Probenahme für den TOC Ausgangswert.

Vor dem Start des Versuches wurde auch das Inokulum vorbereitet. Zum Einsatz des Inokulums wurde vorab dessen Feststoffkonzentration mittels eines Feuchtigkeitsbestimmungsgerätes Moisture Analyzer MA 30 der Firma Sartorius bestimmt, um ungefähr 1 g/l im Ansatz vorlegen zu können. Für jeden Ansatz, außer dem Ansatz zur abiotischen Elimination, wurden 100 ml Belebtschlammprobe in 10 Zentrifugengläser überführt und 5 Minuten zentrifugiert (Zentrifuge Heidolph RZR 2052 control). Nach Beendigung der Zentrifugation wurden die Zentrifugengläser herausgenommen, der Überstand abgegossen, die Gläser mit deio. Wasser wieder aufgefüllt und der Belebtschlamm per Hand resuspendiert. Der gesamte Vorgang wurde zweimal wiederholt. Nach der letzten Zentrifugation wurde der Belebtschlamm nur mit 2 ml deio. Wasser resuspendiert. Die Inhalte der Zentrifugengläser wurden dann in die entsprechenden Erlenmeyerkolben gegeben und die Magnetrührer eingeschaltet. Abschließend wurden Aquarienbelüftungssteine, die mit befeuchteter Pressluft betrieben wurden, in die Erlenmeyerkolben eingetaucht, die Belüftung eingeschaltet und die Kolben mit Alufolie ummantelt.

Dem Ansatz Test 2 wurde 10 ml Probe entnommen und der Feststoffgehalt und pH-Wert bestimmt. Der pH-Wert wurde während der Laufzeit vor jeder Probenahme geprüft und falls erforderlich auf $\text{pH } 7,0 \pm 0,5$ eingestellt.

Nach einer Inkubationszeit von 3 Stunden wurde zur Bestimmung des am Schlamm adsorbierten Anteils die Belüftung kurzzeitig abgeschaltet und aus allen Ansätzen 10 ml Probe entnommen und der Probenvorbereitung und DOC-Messung unterzogen.

Weitere Probennahmen erfolgten jeden Tag für die gesamte Testdauer. Die entnommenen Proben wurden in die Zentrifuge überführt und 10 Minuten zentrifugiert. Von den Überstand wurde anschließend der DOC mit einem DOC Gerät TOC 5000 der Firma Shimadzu bestimmt.

4.4 Wirkung als Flockungshilfsmittel

4.4.1 Jar-Test

Zunächst wurde das abzuklärende Wasser (Rohwasserprobe) vorbereitet. Dafür wurden 20 g Tonerde in einem Liter Leitungswasser zum Aufquellen 2 Stunden gerührt. Diese Dispersion wurde danach zu 10 Liter verdünnt und über Nacht weiter gerührt um eine 2 g/l Tonerde-Lösung zu erhalten.

Für die Flockungsversuche über die Jar-Test-Methode wurde ein Reihentrührgerät RER der Firma Janke&Kunkel-IKA Labortechnik verwendet. Die 5 Becher des Reihentrührgerätes wurden mit jeweils 1000 ml Rohwasserprobe aufgefüllt und im ersten Schritt die Temperatur, Trübung und der pH-Wert (pH-Meter pH Digi 520, der Firma WTW) der Rohwasserprobe bestimmt.

Es wurden 6 Messreihen durchgeführt, indem die Dosierung, die Aufeinanderfolge der Dosierung von Flockungsmittel und Flockungshilfsmittel und die Rührdauer in den einzelnen Phasen nach folgendem Schema variiert wurden:

Schritt 1: Dosierung von Aluminiumsulfat

Schritt 2: Rührphase 1A: Hydrolyse. Rührerdrehzahl: 120 min^{-1}

Schritt 3: Dosierung Flockungshilfsmittel (FHM)

Schritt 4: Rührphase 1B: Einmischung des FHM in das Wasser.

Rührerdrehzahl: 120 min^{-1} .

Schritt 5: Rührphase 2: Flockenwachstum. Rührerdrehzahl 50 min^{-1} .

Schritt 6: Abstellen der Rührer.

Das geklärte Wasser wurde mittels einer Pipette aus dem gleichen Höhenhorizont aus den Bechergläsern entnommen und die Resttrübung mit Hilfe eines Trübungsmessgerätes 2100P ISO Turbidimeter der Firma Hach Lange bestimmt.

Mit dieser Messreihe wurde ermittelt, welche Mindestzugabemenge an Polylysin-Flockungshilfsmittel und welche Rührbedingungen erforderlich sind, um die gewünschte Klärung zu erreichen.

4.4.2 Schlammvolumenindex

In Anlehnung an „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung, Gruppe S, Teil S10^[47]“ wurde der Schlammvolumenindex bestimmt. Hierfür wurden 1000 ml Schlammprobe in einen 1000 ml Messzylinder zugegeben und zur Absetzung auf die Seite gestellt. Es wurde das Volumen abgelesen, dass der Schlamm nach 30 Minuten Absetzdauer einnimmt.

4.4.3 CST-Messung

Zur Bestimmung der CST-Werte wurde ein spezielles Gerät der Firma Stockhausen verwendet. Der schematische Aufbau der Messeinrichtung ist in der Abbildung 4.2 dargestellt. Nach dem Einbau des genormten Filterpapiers zwischen den Plexiglasplatten der Messeinrichtung wurden 5 ml einer Schlammprobe in die Messhülse gegeben. Durch die kapillare Saugwirkung der Zellstofffaser erfolgte eine ringförmige Ausbreitung des Filtrates. Mithilfe von elektronischen Kontakten wurde die Fließzeit von Messstelle A zu Messstelle B gemessen. Das Ergebnis wurde auf dem Display angezeigt.

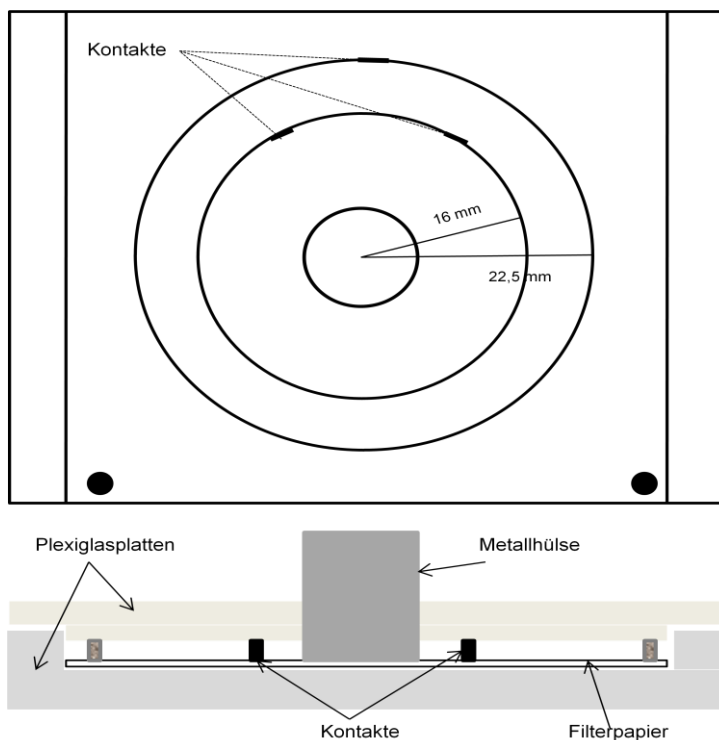


Abb. 4.2. Schematischer Aufbau des CST-Messkopfes

4.5 Oberflächenfunktionalisierung mit Poly-L-lysin

Als Träger für die Pfropfcopolymerisation wurden handelsübliche Kernspurmembranen aus Polyethylterefthalat der Firma Oxyphen AG, Lachen/Schweiz, mit nominellem Porendurchmesser von 400 nm eingesetzt. Die Eigenschaften der Membran laut Hersteller sind in Tab. 4.1 aufgelistet.

Tab. 4.1. Eigenschaften der verwendeten Basismembranen (Herstellerangaben).

Membran	Nomineller Porendurchmesser d_p (nm)	Nominelle Porendichte ρ_p ($10^6/\text{cm}^2$)	Nominelle Porosität ϵ_M (%)	Membrandicke L_M (μm)
PET 400	400	100	12,6	23
PET 1000	1020		16,3	22

4.5.1 Primärfunktionalisierung der Basismembran. Oxidative Hydrolyse

Zur Erhöhung der Carboxylgruppendifichte auf der Membranoberfläche wurden die Membranen zunächst in eine Lösung aus 10 g Kaliumpermanganat in 200 ml 0,75 N Schwefelsäure gegeben und 2,5 h bei Raumtemperatur mit einem Horizontalschüttler (Promax 2020, Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Schwabach) bewegt. Die Membranen wurden anschließend zweimal mit Reinstwasser, viermal mit 6 N Salzsäure, viermal mit Reinstwasser und zweimal mit Ethanol gewaschen, danach über Nacht im Trockenschrank (U40, Memmert GmbH & Co. KG, Schwabach) bei 45 °C getrocknet.^[76]

4.5.2 Primärfunktionalisierung der Basismembran. Aminierung

Die carboxylierten Membranen wurden zur Aktivierung der Carboxylgruppen in eine Lösung aus 1,26 g N-N'-Diisopropylcarbodiimid und 3,06 g 1-Hydroxybenzotriazol in 200 ml Dimethylformamid gegeben und 30 min darin bewegt. Anschließend wurden sie mit Dimethylformamid gewaschen und 3 h in einer 5%igen Ethylendiamin/DMF-Lösung bewegt. Die Membranen wurden je zweimal mit DMF und Methanol gewaschen und 2 h im Trockenschrank bei 45 °C getrocknet.^[76]

4.5.3 Oberflächenfunktionalisierung via „Grafting-from“

Die aminierten Membranen wurden unter diskontinuierlicher Einleitung von Schutzgas (Argon) für 8-14 Tage in einer 3%ige ϵ -Benzyloxycarbonyl-L-Lysin-N-Carbonsäureanhydrid-Lösung in Dioxan getaucht. Die Proben wurden direkt im Anschluss mit Dioxan, 20 min, zwei Mal je 40 min mit DMF und 2 min mit Ethanol gewaschen. Anschließend wurden sie 2 h im Trockenschrank bei 45°C getrocknet.^[56]

4.5.4 Umwandlung des gepropften Poly- ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin in Poly-L-Lysin. Entschutzung des gepropften Polymers

Zwei unmiszbaren Lösungen, 7 ml 34%ige HBr in Essigsäure Lösung und 14 ml Benzol, wurden in ein 20x25 mm Glasgefäß gegeben. Die bereits mit Poly- ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-lysin funktionalisierten Membranen wurden in die Benzol-Schicht getaucht und das Gefäß geschlossen und 30 min bei Raumtemperatur im Ultraschallbad behandelt. Um Überdrücke zu vermeiden wurde der Stopfen des Gefäßes mit einer Spritzennadel durchdrungen. Damit die Membranen in der Benzolschicht gehalten werden können, wurde das Gefäß bis 2 cm oberhalb der HBr-Schicht mit einem Teflonnetz gefüllt. Nach der Ultraschallbehandlung wurden die Membranen je zwei Mal mit Benzol, Toluol, Aceton und Reinstwasser gewaschen.^[5] Die Poly-L-Lysin funktionalisierten Membranen wurden in einer pH 4 Pufferlösung aufbewahrt.

4.6 Charakterisierung der Membranen

4.6.1 Quantitative Carboxylgruppenbestimmung

Die Membranstücke wurden in einer Lösung aus Thioninacetat in einem 1:1 Gemisch von Ethanol/Reinstwasser über Nacht bewegt und danach dreimal mit Ethanol gewaschen. Anschließend wurden die Membranen jeweils mit 10 ml eines 1:1 Ethanol/Reinstwasser Gemischs, das 0,01 molare Salzsäure enthielt, 1,5 Stunden behandelt. Von der jeweiligen Lösung wurde mit einem Fluoreszenzspektrometer (Cary Eclipse, Varian GmbH, Darmstadt) die Emission bei λ_{em} = 620 nm (Anregung bei λ_{ex} = 594 nm) registriert. Die Ergebnisse wurden auf die spezifische Oberfläche der Membran bezogen.^[76]

4.6.2 Quantitative Aminogruppenbestimmung

Die aminierten Membranstücke wurden in einer Lösung aus Orange II in Reinstwasser ($500 \mu\text{mol L}^{-1}$, pH 3) über Nacht bewegt und danach dreimal mit H_2O (pH 3, HCl) gewaschen. Anschließend wurden die Membranen jeweils mit 10 ml H_2O (pH 12, NaOH) 15 min behandelt. Von der jeweiligen Lösung wurde mit einem UV/Vis-Spektrometer (Cary 50, Varian GmbH, Darmstadt) die Absorption bei $\lambda_{\text{abs}} = 485 \text{ nm}$ gemessen. Die Ergebnisse wurden auf die spezifische Oberfläche der Membran bezogen. ^[77]

4.6.3 Permporometrie

Die Porengrößenverteilung der unmodifizierten und gepfropften Membranen wurde mit einem Permporometer (Capillary Flow Porometer, Porous Materials, Inc., Ithaca, New York/ USA) mit der „Liquid Displacement“-Methode untersucht. Zuerst wurde der Gasfluss als Funktion des Transmembrandrucks durch die trockene Membranprobe (Durchmesser 2,5 cm) gemessen und danach die mit 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropen (Oberflächenspannung 16 dyn cm^{-1}) benetzte Membranprobe erneut vermessen. Mit der Herstellersoftware wurde anschließend die Porengrößenverteilung berechnet. ^{[76],[58]}

4.6.4 Rasterelektronenmikroskop

Die tatsächlichen Porendurchmesser von PET-Membranen mit nominellem Porendurchmesser von 400 nm wurden mit Hilfe eines Environmental Scanning Elektronenmikroskop (ESEM Quanta 400 FEG) analysiert. REM Untersuchungen an mit Poly-benzyloxycarbonyl-L-Lysin und Poly-L-Lysin funktionalisierten Membranen dienten dazu eine Beschädigung der Membranoberfläche während der Entschutzung des gepfropften Polymers ausschließen. Vor der Analyse wurden die kleineren Membranstücke in einem Probenhalter fixiert und mit Gold beschichtet (K550X, Emitech Ltd., Ashford/Großbritannien).

4.6.5 Funktionalisierungsgrad und trockene Schichtdicken

Zur Bestimmung des Funktionalisierungsgrades DG wurden die Membranen vor und nach der Pfropfung gewogen (ME215P, Sartorius AG, Göttingen). Der DG wurde mittels folgender Formel berechnet:

$$DG = \frac{m_{gr} - m_0}{m_0} \cdot \frac{m_{sp,A}}{A_{sp}} \quad (26)$$

- m_0 Masse der Membran vor der Pfropfung
- m_{gr} Masse der Membran nach der Pfropfung
- $m_{sp,A}$ spezifische Masse pro äußerer Oberfläche
- A_{sp} spezifische Oberfläche pro Membranfläche.

Die trockene Schichtdicke, l_{gr} , wurde dann unter der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung des gepfropften Polymers über die spezifische Oberfläche der Membran sowie einer Polymerdichte von $1,1 \text{ g/cm}^3$ berechnet.

4.6.6 Permeabilitätsmessungen

Die volumetrischen Flüsse durch die Membranen wurden mit einer Ultrafiltrationsmesszelle (Amicon Modell 8003, Millipore GmbH, Schwalbach) mit einem Volumen von 3 ml und einer aktiven Membranfläche von $1,77 \text{ cm}^2$ bestimmt. Der Transmembrandruck wurde durch die Höhe des angeschlossenen 250 ml Reservoirs (hydrostatischer Druck) eingestellt. Die Permeabilität wurde dann durch die Division des Flusses durch den Transmembrandruck berechnet.

Es wurden Permeabilitäten mit Reinstwasser, mit Wasser unterschiedlicher pH-Werte (im Bereich von 2 bis 10, eingestellt mit HCl oder NaOH) und mit Salzlösungen (NaCl und NaClO_4) unterschiedlicher Konzentration bei konstanter Temperatur (Raumtemperatur) und hydrostatischem Druck (ΔP , bar) gemessen. Der hydrostatische Druck wurde berechnet aus dem Mittelwert zwischen dem Wasserniveau in dem Reservoir am Anfang der Messung und dem Wasserniveau im Reservoir der nach dem Ende der Messung erreicht wurde.

4.6.7 Zetapotential

Die Messung des Transmembranströmungspotentials erfolgte mit dem von Rodemann et al.^[78] beschriebenen experimentellen Aufbau, der schematisch in Abb. 4.3 skizziert ist.

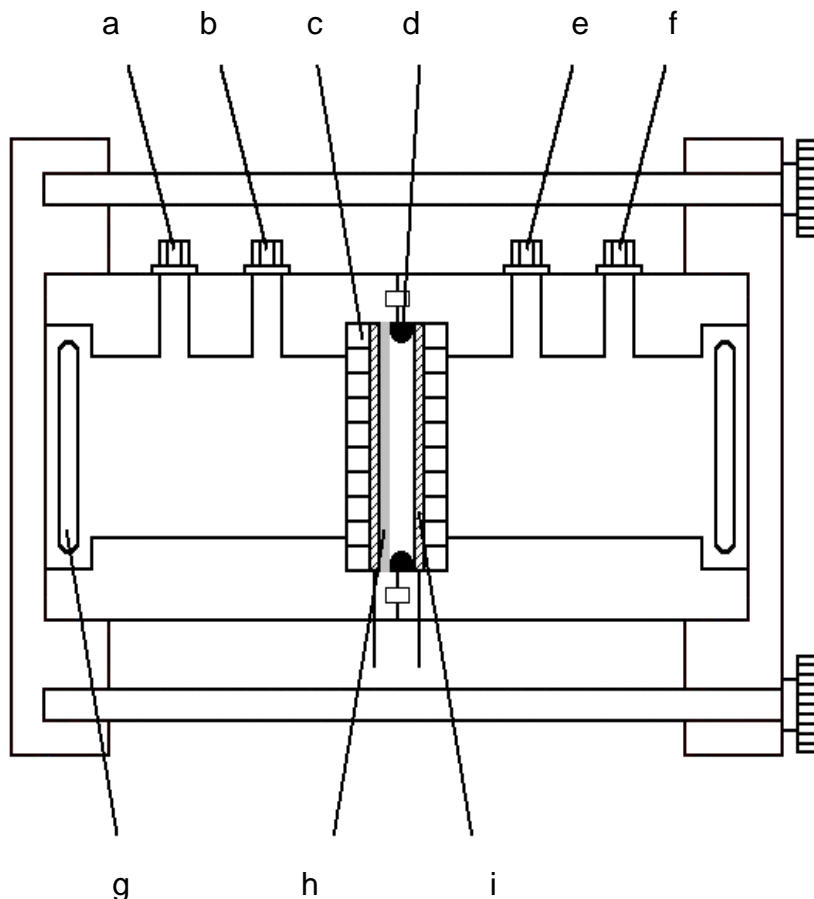


Abb. 4.3. Schematischer Aufbau der Strömungspotential-Durchströmmesszelle.

(a) Permeatablauf, (b) Permeatzulauf, (c) Plexiglasgitter, (d) Dichtungsring, (e) Zulauf, (f) Retentatablauf (g) Magnetrührstab, (h) Membran, (i) Ag/AgCl-Elektrode.

Die Versuche wurden mit einer 10^{-3} M KCl-Lösung bei einem pH-Wert zwischen 5 und 6 gestartet, die weiteren pH-Werte wurden durch Zugabe von 1 M HCl und 1 M KOH eingestellt. Bei verschiedenen transmembranen Druckdifferenzen und jeweils pH Werten im Bereich von 3 bis 10 wurden das Strömungspotential und die jeweiligen Leitfähigkeiten der zulaufenden Flüssigkeit gemessen und daraus mit Hilfe der Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung (Gleichung 26) das Zetapotential berechnet.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Synthese und Charakterisierung des Poly-L-Lysins

5.1.1 Synthese des Monomers ϵ -N-Benzoyloxycarbonyl-L-Lysin-N-Carbonsäureanhydrid

Zuerst wurde das ϵ -N-Benzoyloxycarbonyl-L-Lysin nach der in dem Kapitel 4.1.1 beschriebenen Vorgehensweise synthetisiert. Weiter erfolgte die Synthese des ϵ -N-Benzoyloxycarbonyl-L-Lysin-N-Carbonsäureanhydrids analog der Beschreibung in dem Kapitel 4.1.2 (siehe Abb. 5.1).

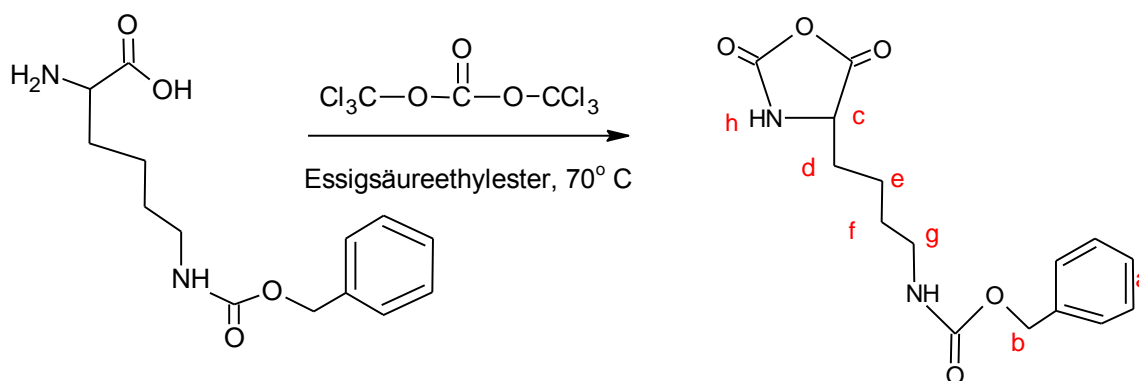


Abb. 5.1. Synthese von ϵ -N-Benzoyloxycarbonyl-L-Lysin-N-Carbonsäureanhydrid durch Reaktion mit Triphosgen.

Die Stabilität des Monomers wurde mittels Infrarotspektroskopie untersucht. In diesem Sinne wurden NCA Proben für längere Zeit und unter unterschiedlichen Bedingungen aufbewahrt. Eine Probe wurde bei Raumtemperatur und unter Schutzgas und die andere Probe bei $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ und unter Schutzgas aufbewahrt. In regelmäßigen Zeitabständen wurden die Proben mittels IR analysiert. Das Verhältnis der Peakfläche des Peaks bei 1774 cm^{-1} (C=O aus N-C=O im NCA-Ring) und 1689 cm^{-1} (C=O aus Benzoyloxycarbonyl) wurde berechnet und gegen die Aufbewahrungszeit aufgetragen. Aus der Abbildung 5.2 ist eine Abnahme des Peakflächenverhältnisses nach der Aufbewahrungszeit zu entnehmen, was auf eine Instabilität der Carbonylgruppe des NCA Rings hindeutet.

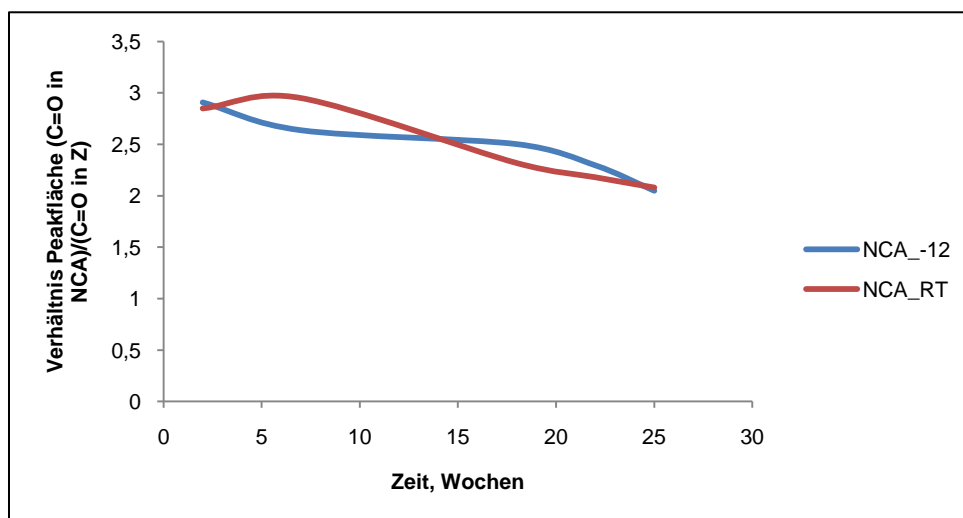


Abb. 5.2. Verhältnis der Peakfläche für die C=O-Gruppen im NCA Ring und der Benzyloxycarbonyl-Schutzgruppe (Z) im Laufe der Zeit und für unterschiedliche Aufbewahrungsbedingungen. (NCA_-12 = -12 °C unter Schutzgas; NCA_RT = Raum Temperatur unter Schutzgas).

Die Abbildung 5.2 zeigt eine fast gleiche Abnahme des Peakflächenverhältnisses nach der Aufbewahrungszeit für beide Aufbewahrungsbedingungen. Die Aufbewahrung bei -12 °C war nicht ausreichend, um die Stabilität des Monomers zu gewährleisten.

Das Hauptnebenprodukt bei der NCA Synthese über die Reaktion mit Triphosgen ist die Salzsäure (HCl), die in Anwesenheit von Phosgenresten zur Spaltung des NCA Ringes unter Bildung von N-Carbonylchlorid-Aminosäurechlorid und Isocyanat-Aminosäurechlorid führen kann. Aufgrund der elektrophilen Eigenschaften des Isocyanat-Aminosäurechlorids hat dieses Produkt einen stärkeren Einfluss auf die basisch oder nukleophilisch initiierten NCA-Polymerisationsreaktionen.^[40]

Um die Einflüsse der Nebenprodukte zu minimieren fand eine Umkristallisation des Monomers unmittelbar vor der Polymerisationsreaktion statt. Außerdem wurde das Monomer maximal 2 Wochen bei -12 °C und unter Schutzgas aufbewahrt.

5.1.2 Polymerisationsreaktionen

Die Polymerisation von ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin-N-Carbonsäureanhydrid erfolgte wie im Kapitel 4.1.3 beschrieben über die von Triethylamin oder Heptylamin initiierte Ringöffnungspolymerisation.

Abhängig von den ausgewählten Initiatoren lassen sich zwei Reaktionsmechanismen für die Ringöffnungspolymerisation unterscheiden (siehe Abb. 5.3 und 5.4).

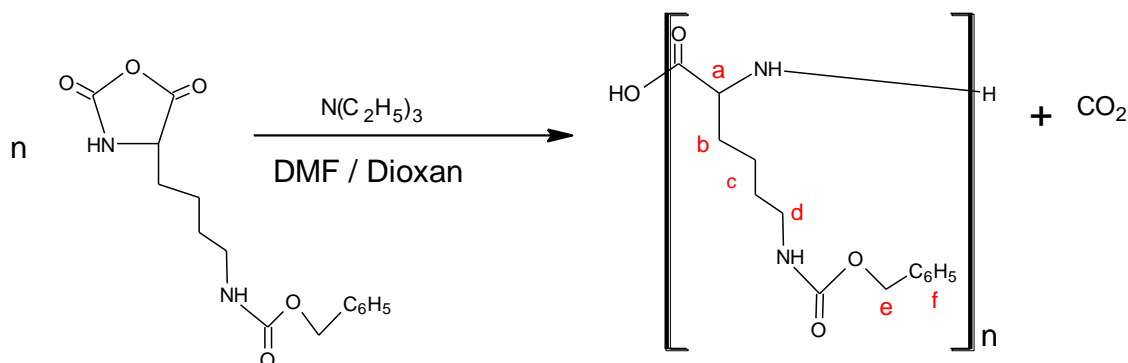


Abb. 5.3. Triethylamin initiierte NCA-Ringöffnungspolymerisation.

Die Synthese des mit Triethylamin erhaltenen Polymers wurde mittels GPC, Elementaranalyse und 1H NMR bestätigt (siehe Anhang).

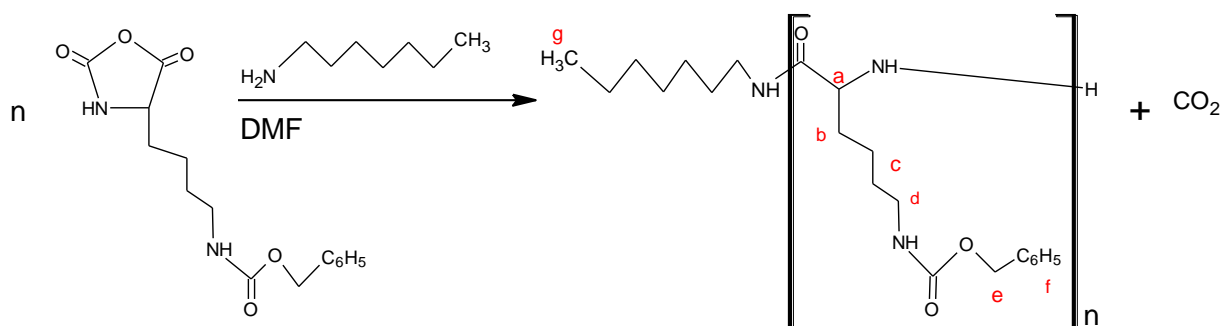


Abb. 5.4. Heptylamin initiierte NCA-Ringöffnungspolymerisation.

Die Charakterisierung des mit Heptylamin erhaltenen Produkts erfolgte über GPC, Dampfdruckosmometrie (VPO) und 1H NMR. Die Ergebnisse werden im Folgenden diskutiert.

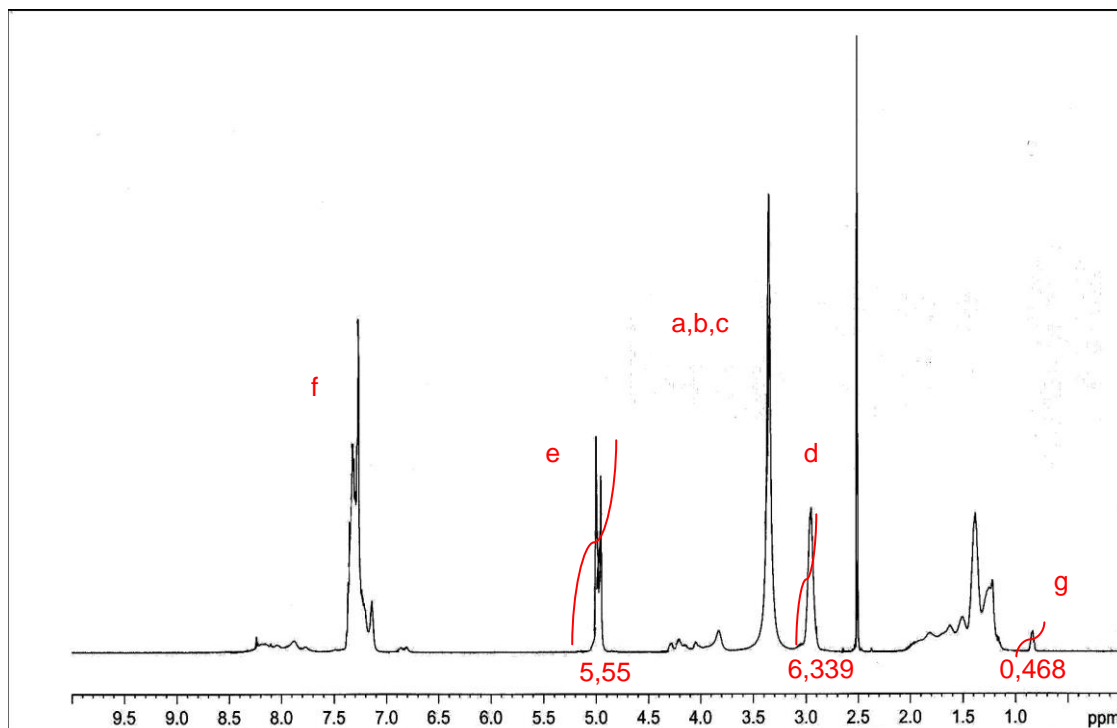


Abb. 5.5. ^1H NMR Spektrum des Poly- α -N-n-Heptylamin- ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin. ^1H NMR (500 MHz, DMSO): δ (ppm)= 7,3 (m, H^f); 4,9 (d, H^e); 3,3-4,1 (H^{a+b+c}), 2,95 (t, H^d); 0,85 (m, H^g).

Bei der Polymerisation mit primärem Amin als Initiator beinhaltet das entstandene Polymer den Initiator, der an einem Ende der Polymerkette eingebaut ist (vgl. Abb. 5.4). Diese Struktur ermöglicht die Berechnung des Polymerisationsgrades mit Hilfe der ^1H NMR Messung. Der Polymerisationsgrad „n“ für das Polymer, erhalten über die Heptylamin initiierte NCA-Ringöffnungspolymerisation in DMF bei einem Monomer zu Initiator Verhältnis von 20, wurde berechnet durch die Signalverhältnisse des H^g -Protonen (CH_3 - im Heptylamin-Rest) und des H^e - oder H^d -Protonen (in der Polymerkette).

Vergleich Peakfläche Protonen „e“ zur Peakfläche Protonen „g“:

$$5,55 / 0,468 = 2 * n / 3; \quad n = 17,79 \rightarrow M_w = 4,8 * 10^3 \text{ g/mol}$$

Vergleich Peakfläche Protonen „d“ zur Peakfläche Protonen „g“:

$$6,339 / 0,468 = 2 * n / 3; \quad n = 20,3 \rightarrow M_w = 5,3 * 10^3 \text{ g/mol}$$

Hierbei wurden Werte von ~18 bzw. ~20 berechnet. Diese stimmen sehr gut mit dem theoretisch erwarteten Wert von 20 (aus dem Monomer/Initiator Verhältnis und unter der Annahme, dass alle aktiven Zentren der Initiator-Moleküle eine Polymerisation

starten und die Initiierung deutlich schneller als das Kettenwachstum verläuft) überein. Die GPC-Analyse und die VPO-Messungen liefern auch sehr gut übereinstimmende Werte für das Zahlenmittel der Molmassen der untersuchten Polymere (vgl. Tab. 5.1).

Tab. 5.1. GPC, $^1\text{HNMR}$, und VPO Messergebnisse für Poly- ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin Proben die in DMF und über Heptylamin-initiierte Polymerisation synthetisiert worden sind.

Probe 1			Probe 2		
GPC	$^1\text{HNMR}$	VPO	GPC	$^1\text{HNMR}$	VPO
M_w, g/mol	M_w, g/mol	M_n, g/mol	M_w, g/mol	M_w, g/mol	M_n, g/mol
M_n, g/mol			M_n, g/mol		
$4,1 \cdot 10^3$	$4,8 \cdot 10^3$ (n=18),	$2,2 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^3$	$4,2 \cdot 10^3$ (n=16)	$2,1 \cdot 10^3$
$2,5 \cdot 10^3$	$5,3 \cdot 10^3$ (n=20)		$2,3 \cdot 10^3$		

Bei der Bestimmung der mittleren Molmassen über GPC-Analyse sollte auch die Kalibriersubstanz und dessen hydrodynamisches Volumen in Betracht genommen werden, weil die GPC eine relative Methode zur Molmassenbestimmung von Polymeren ist. Die Kalibrierung für die Bestimmung der mittleren Molmassen über GPC wurde mit Polymethylmethacrylat (PMMA) in DMF durchgeführt. Die Mark Houwink Parameter (Gleichung 12) für PMMA in DMF können aus der Literatur entnommen werden und sind $K = 0,025 \text{ ml/g}$ und $a = 0,625^{[79]}$. Das $a = 0,625$ bedeutet, dass die PMMA Moleküle in DMF als statistische Knäuel vorliegen. Die Kalibrierlösungen wurden aber in DMF + 0,01 mol LiBr hergestellt und für eine exakte Diskussion werden die Mark Houwink Parameter für PMMA in DMF + 0,01 mol LiBr benötigt. Aufgrund fehlenden Angaben für das Lösungsmittel DMF + 0,01 mol LiBr wurde angenommen, dass die Einflüsse des LiBr-Zusatzes auf den Mark Houwink Parameter sehr gering sind. Für Poly- ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin in DMF + 0,01 mol LiBr standen keine Literaturangaben für die Mark Houwink Parameter zur Verfügung. Dass für Poly-L-Lysin in DMF + 1% LiCl die Mark Houwink Parameter $K = 0,01298 \text{ mL/g}$ und $a = 0,688^{[80]}$ betragen, deutet auf ein statistisches Knäuel hin. Geschütztes Polylysin (Poly- ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin) lässt sich besser als das ungeschützte Polylysin in DMF lösen, das heißt, die Moleküle strecken sich mehr aus und somit kann für den Mark-Houwink Parameter „a“ ein Wert oberhalb von

0,688 angenommen werden. Im Vergleich zur PMMA nehmen die Poly- ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin Knäuel deshalb ein größeres hydrodynamisches Volumen ein. Folglich wird die tatsächliche Molmasse etwas kleiner sein als der anhand der Kalibration mit PMMA bestimmte Wert. Bei der Dampfdruckosmometrie (VPO) basiert das Prinzip auf der Erniedrigung des partiellen Dampfdruckes des Lösungsmittels von Polymerlösungen im Vergleich zu dem des reinen Lösungsmittels. Die gute Übereinstimmung der Messergebnisse für die Molmassebestimmung mittels GPC und VPO bestätigt die Aussagekraft der GPC-Messergebnisse und belegt, dass der oben diskutierte systematische Fehler bei der GPC-Messung relativ klein ist.

Für die GPC Analyse wurde DMF mit 0,01 mol/L LiBr als Eluent verwendet, was auch eine kinetische Verfolgung der Reaktion für die Synthese in DMF ermöglichte.

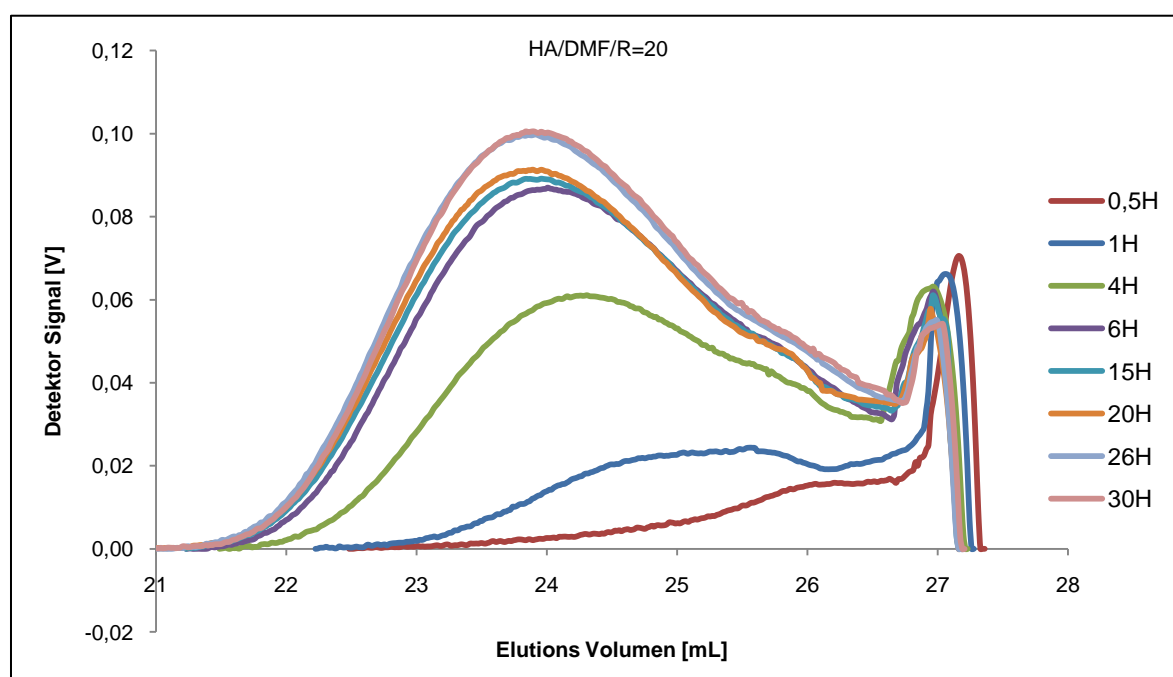


Abb. 5.6. GPC-Elugrame der kinetischen Verfolgung bei der Synthese von Poly- ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin in DMF mit Heptylamin als Initiator und einem Monomer/Initiator Verhältnis von 20.

Aus der Abbildung 5.6 ist zu entnehmen, dass nach ungefähr 26 Stunden Reaktionszeit die Reaktion beendet wurde. Die Detektorsignale für die Proben bei 26 und 30 Stunden Reaktionszeit erreichten einen konstanten Wert.

Es ist daraus zu schließen, dass eine Kontrolle der Molmasse für die Synthese in DMF über die Reaktionszeit für einige Stunden möglich ist. Die maximal erreichte Molmasse hat aber mit einem Wert von nur 5000 g/mol (Polymerisationsgrade zwischen 15-20), (vgl. Tab. 5.1), einen zu niedrigeren Wert für Polymere die als Flockungshilfsmittel angewendet werden sollten (vgl. Grundlagen). Die erreichte Ausbeute lag bei 69%. Die Polydispersität ist auch während der Reaktion gestiegen von 1,4 in der Anfangsphase bis zu 2 am Ende der Reaktion. Das Abbrechen der Polymerisation nach 26 Stunden kann aufgrund der externen Einflüsse (z.B. Feuchtigkeit oder HCl Spuren in dem Monomer oder Nebenreaktionen) stattgefunden haben. Wasserspuren können mit dem hygroskopischen Amin, mit dem Lösungsmittel oder dem Monomer aber auch durch den eingeleitete Stickstoff und Undichtigkeiten in der Anlage in die Reaktionsmischung gebracht werden. Das Wasser, in Abhängigkeit von dessen Konzentration, kann als langsamer Initiator eine Polymerisation starten (siehe Abb. 2.6) oder aber auch zum Abbruch der Polymerisation führen (siehe Abb. 2.11) ^[30, 81]

HCl Spuren im Monomer aufgrund einer unzureichenden Reinigung, blockieren den Initiator. Auch wurde in der Literatur berichtet, dass die Chlorid-Ionen in Lösungsmitteln wie DMF eine Polymerisation initiieren können, die möglicherweise unvorhersehbare Änderungen in der Molmasse und Polydispersität des Polymers hervorrufen. ^{[29],[33], [82]} Von Kricheldorf wurde berichtet, dass diese Seitenreaktionen durch Benutzung von Dioxan oder Tetrahydrofuran als Lösungsmittel (HCl ist weniger löslich) reduziert werden können. ^[40]

Eine mögliche Nebenreaktion, die bei der Polymerisation mit primären Aminen auftritt, ist die Polymerisation nach dem Mechanismus mit aktiviertem Monomer, die durch die Deprotonierung eines NCA Moleküls initiiert werden kann. Der NCA-Anion initiiert aufgrund seiner elektrophilen Eigenschaften die Oligomerisation des NCAs. ^[83] Das N-Aminoacyl-NCA Derivat bindet sich an der Wachstums-Seitenkette oder kann eine Selbstkondensationsreaktion eingehen. ^[83] Diese Seitenreaktionen führen zu Polymeren mit höheren Polydispersitäten, was auf eine unkontrollierte Polymerisation hindeutet.

Am Ende des Versuches wurde eine Änderung der Konsistenz der Lösung beobachtet, die Lösung wurde viskoser. Die erhaltene Lösung enthält 0,692 g Polymer in 18,4 ml DMF entsprechend einer Konzentration von 3,76 g/dl. Aus den

Auftragungen der Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten Viskosität nach huggins (vgl. Abb. 5.9) lässt sich für die reduzierte Viskosität, für die Polymerlösung mit einer Konzentration von 3,76 g/dl, ein Wert von ungefähr 20,8 dl/g berechnen und daraus mithilfe der Gleichungen 6, 7, 11 (siehe Grundlagen) die spezifische Viskosität und die Viskosität der Polymerlösung ermitteln, $\eta = 98,8$ cP. Die Viskosität der Monomerlösung weicht nur sehr wenig von der Viskosität des reinen Lösungsmittels ab und kann somit als 0,802 cP bei 25°C in Betracht genommen werden. Die Messung der spezifischen Viskosität wurde aber für eine Probe eines Polymers mit deutlich höherer Molmasse durchgeführt (10^5 - 10^6 g/mol) (siehe Kap. 5.1.4) und somit liegt die reduzierte Viskosität der Polymerlösung in diesem Versuch (Molmasse $5 \cdot 10^3$ g/mol) deutlich unter dem 20,8 dl/g. Daraus resultiert, dass auch der Wert für die Absolute Viskosität, die aus der spezifischen Viskosität berechnet werden kann, für die Polymerlösung in diesem Versuch kleiner 98,8 cP ist. Für das niedrigmolekulare Polymer ist die Viskositätszunahme niedriger, eine Limitierung der Molmasse mit der Zunahme der Viskosität der Reaktionslösung kann somit nicht eindeutig erklärt werden.

5.1.3 Einfluss des Lösungsmittels und des Initiators.

Das verwendete Lösungsmittel, der Initiator und die Monomer/Initiator Verhältnisse haben einen erheblichen Einfluss auf die Polymerisationsreaktion.

Zunächst wurden unterschiedliche Synthesebedingungen gewählt. Das Lösungsmittel, der Initiator und die Verhältnisse Monomer zu Initiator für die Auswahl optimaler Bedingungen für die Synthese hochmolekularer und mit niedrigeren Polydispersität Polylysin Polymere wurden variiert.

Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt und die verwendeten Lösungsmittel wurden vor der Reaktion über Molekularsieb 4Å getrocknet. Um saubere Versuchsbedingungen zu gewährleisten und die Anwesenheit der Feuchtigkeit zu vermeiden, wurden die benutzten Glasgeräte vorher evakuiert und mit Stickstoff gut gespült.

Tab. 5.2. Einfluss des ausgewählten Initiators auf die Synthese in Dioxan oder DMF.

Lösungsmittel	DMF		Dioxan	
Initiator/Reaktionszeit	HA / 26 Std.	TEA / 26 Std.	HA / 26 Std.	TEA / 26 Std.
Anzahl der Versuche	4	4	4	6
Verhältnis Monomer/Initiator	25	25	25	25
M_n , g/mol*	max. $4,1 \cdot 10^3$	max. $2,0 \cdot 10^4$	max. $2,5 \cdot 10^4$	max. $5,5 \cdot 10^5$
M_w , g/mol*	max. $9,0 \cdot 10^3$	max. $6,4 \cdot 10^4$	max. $2,0 \cdot 10^5$	max. $1,2 \cdot 10^6$
PDI*	1,6-2,1	1,4-1,9	1,6-2,1	1,1-2,2

(* GPC)

Zuerst wurden die Versuche in DMF und mit Heptylamin als Initiator durchgeführt. Ein Grund dafür ist, dass die Synthese in DMF eine Verfolgung der Reaktionskinetik ermöglichte (Abbildung 5.6.) aber auch aufgrund des Reaktionsmechanismus. Bei dem Amin-Mechanismus erfolgt die Initiierung durch nucleophilen Angriff des Initiators an einer Carbonylgruppe des N-Carbonsäureanhydrids (Kapitel 2.2.4). Der Initiator wird nach dem Angriff an der Seitenkette eingebaut. Voraussichtlich soll die Initiierung schneller als das Kettenwachstum verlaufen, was zu niedrigeren Polydispersitäten bzw. einer kontrollierbaren Reaktion führen sollte. Hingegen bei der tertiären Amin-Initiierung wird eine langsamere Initiierung als das Kettenwachstum erwartet, dementsprechend auch Polymere mit höheren Polydispersitäten. Die Polarität des Lösungsmittels zusammen mit der Art des eingesetzten Initiators hat einen Einfluss auf die Polymer-Molmassen die erreicht werden können.

In der Tabelle 5.2 sind die GPC-Ergebnisse für verschiedene Synthesebedingungen (Lösungsmittel und Initiator) dargestellt. Die Ergebnisse bestätigen den Einfluss der Polarität des Lösungsmittels auf die erreichten Polymer-Molmassen. Polymere, die in unpolarem Dioxan synthetisiert worden sind, haben eine höhere mittlere Molmasse als die im polaren DMF synthetisierten Polymere. Die Unterschiede liegen bei etwa einer Zehnerpotenz jeweils für Heptylamin- oder Triethylamin- als eingesetztem Initiator. Die Polydispersitäten liefern keine eindeutigen Informationen über die Reaktionskontrolle. Die Polydispersitäten mit Werten unter 2 in DMF deuten auf eine

kontrollierte Reaktion hin, aber es tauchen auch niedrigere Werte für die Polydispersitäten für die Reaktionen in Dioxan auf (z.B. PDI = 1,1), entgegen der Erwartungen für das System Dioxan-Triethylamin. Die Versuche sind nicht einheitlich verlaufen und die externen Einflüsse konnten nicht gleichmäßig gehalten werden. Leider konnten keine unterschiedlichen Polydispersitäten für die unterschiedlichen Synthese-Bedingungen nachgewiesen werden. Diese lassen daraus schließen, dass bei der Heptylamin-initiierten Polymerisation die Kontrolle verloren gegangen ist. Der Mechanismus mit aktiviertem Monomer durch den deprotonierten NCA wurde bevorzugt.

Zur Untersuchung des Einflusses des Verhältnisses Monomer zu Initiator (M/I) wurden Versuche durchgeführt, in denen das Verhältnis (Molverhältnis) im Bereich von 10 bis 50 variiert wurde. Für die Heptylamininitiierten Polymerisationen wurde sowohl der Einfluss des eingesetzten Lösungsmittels DMF als auch Dioxan untersucht. Die Polymerisationen die von Triethylamin initiiert wurden fanden in Dioxan statt. Die GPC-Ergebnisse sind in der Tabelle 5.3 dargestellt.

Tab. 5.3. Einfluss des Monomer/Initiator (M/I) Verhältnis.

Initiator	Heptylamin, HA				Triethylamin, TEA	
Reaktionszeit	26 h				26 h	
Lösungsmittel	DMF		Dioxan		Dioxan	
M / I	M _n , g/mol [*]	M _w , g/mol [*]	M _n , g/mol [*]	M _w , g/mol [*]	M _n , g/mol [*]	M _w , g/mol [*]
10			6,0*10 ⁴	1,2*10 ⁵	3,0*10 ⁵	5,0*10 ⁵
15	1,0*10 ³	3,2*10 ³				
20	2,0*10 ³	3,5*10 ³	1,0*10 ⁵	1,2*10 ⁵	5,5*10 ⁵	1,2*10 ⁶
25	3,7*10 ³	8,0*10 ³			3,5*10 ⁵	6,0*10 ⁵
30			1,2*10 ⁵	1,3*10 ⁵		
50			1,3*10 ⁵	1,5*10 ⁵	5,0*10 ⁵	1,2*10 ⁶

(* GPC)

Es lässt sich beobachten, dass für den Initiator Heptylamin sowohl in DMF als auch in Dioxan eine Abhängigkeit der mittleren Molmassen festgestellt werden kann. Die Werte für das Verhältnis $M/I = 25$ für den Initiator Heptylamin in DMF deuten auf eine frühzeitige Reaktionsunterbrechung hin. Für diese Versuche wurde versucht beim normalen Druck die Feuchtigkeitskontaminierung des Reaktionsmediums minimal zu halten. Kleine Wassermengen können aber sowohl als Initiator als auch als Inhibitor durch Blockierung des Initiators agieren.^[30] Das könnte auch eine Erklärung für die Limitierung der erreichten Molmassen sein, denn die Versuche fanden nicht in einer Hochvakuumanlage statt.

Allgemein hat sich als Ergebnis dieser Versuche gezeigt, dass die erreichten Molmassen von dem verwendeten Lösungsmittel und Initiator sowie vom Monomer/Initiator-Verhältnis abhängen. Die höheren Molmassen, in der Größenordnung von 10^6 g/mol, wurden in Dioxan und mit Triethylamin erreicht. Die maximalen Werte für das Zahlenmittel der Molmasse für die Polymerisationen in DMF und Heptylamin lagen bei $5 \cdot 10^3$ g/mol bei dem Versuch zur kinetischen Verfolgung (siehe Kapitel 5.1.2) und bei $4 \cdot 10^3$ g/mol bei den anderen Versuchen. Eine lineare Abhängigkeit der Molmasse zu dem Verhältnis Monomer zu Initiator konnte leider nicht bestätigt werden, weder bei den Polymerisationen in DMF noch bei den Polymerisationen in Dioxan.

5.1.4 Charakterisierung von Poly-L-Lysin vor und nach Abspaltung der Benzyloxycarbonyl-Schutzgruppe

Um die erhaltenen Poly- ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit als Flockungshilfsmittel zu testen war es erforderlich, sie zunächst in wasserlösliches Poly-L-Lysin-Hydrochlorid zu überführen. Eine milde und kostengünstige Methode zur Abspaltung der Benzyloxycarbonyl-Schutzgruppe stellt die Hydrierung dar.

Eine Alternative für die Hydrierung stellt die Acidolyse dar. Nachteile der Acidolyse sind die Reaktionsbedingungen bzw. die Benutzung von aggressiveren Chemikalien die zur Spaltung der Polymerkette während der Reaktion führen können.

Entfernung der Benzyloxycarbonyl-Schutzgruppe durch Hydrierung:

Zur Entfernung der Benzyloxycarbonyl-Schutzgruppe durch Hydrierung wurden zwei Ansätze mit Poly- ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin mit niedrigeren Molmassen ($\sim 2,5 \cdot 10^3$ g/mol) untersucht.

Der Versuch wurde wie in Kapitel 4.1.4 beschrieben durchgeführt. Das Produkt wurde mittels ^1H NMR charakterisiert. Das Protonen-Signal für die Protonen des Benzolringes bei 7,2 ppm in dem ^1H NMR Spektrum deuten auf dessen Anwesenheit in der Molekülstruktur und somit auf einen Misserfolg der Reaktion hin. (Spektrum siehe Anhang)

Die Pd-Kohlenstoffkatalyse ist eine Methode in der der Katalysator eine nicht homogene Wirkung hat, da es sich in der Reaktionslösung nicht löst und nach der Synthese abfiltriert werden kann. Die Polymere sind wahrscheinlich in der Lösung verknäult. Einerseits spielt die Knäuelgröße eine Rolle im Bezug auf die Ausnutzung der Porenstruktur des Katalysators, andererseits können sich die Aktivzentren (die Stellen an der die Entschützung statt finden soll) im Innenraum des Knäuels befinden und somit die Wirkung der an den Katalysator gebundenen Wasserstoff-Moleküle ist verhindert. Es sind mir auch keine Berichte über den Erfolg der Hydrierung bei der Abspaltung der Benzyloxycarbonyl-Schutzgruppe des Poly- ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin bekannt.

Für weitere Untersuchungen wurden Poly- ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin Proben, die durch die Polymerisation des ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin-N-Carbonsäureanhydrids in Dioxan und mit Triethylamin als Initiator erhalten wurden, eingesetzt. Zur Bestätigung des Erfolgs dieser Methode wurden zwei Ansätze durchgeführt.

Entfernung der Benzyloxycarbonyl-Schutzgruppe über Acydolyse:

Die Entschützung der ϵ -Aminogruppe erfolgte über die Acidolyse mit Bromwasserstoff in Trifluoressigsäure. Die Umwandlung des Poly-L-Lysin-Hydrobromids in Poly-L-lysin-Hydrochlorid erfolgte wie in Kapitel 4.1.4. beschrieben über eine Wiederausfällung mit Natriumhydroxid, erneute Auflösung in Salzsäure und anschließende Gefriertrocknung (siehe auch Abb. 5.7). Es wurden Ausbeuten zwischen 50 und 60% erreicht. Elementaranalyse und ^1H NMR bestätigten die Abspaltung der Benzyloxycarbonyl-Schutzgruppe (siehe Anhang).

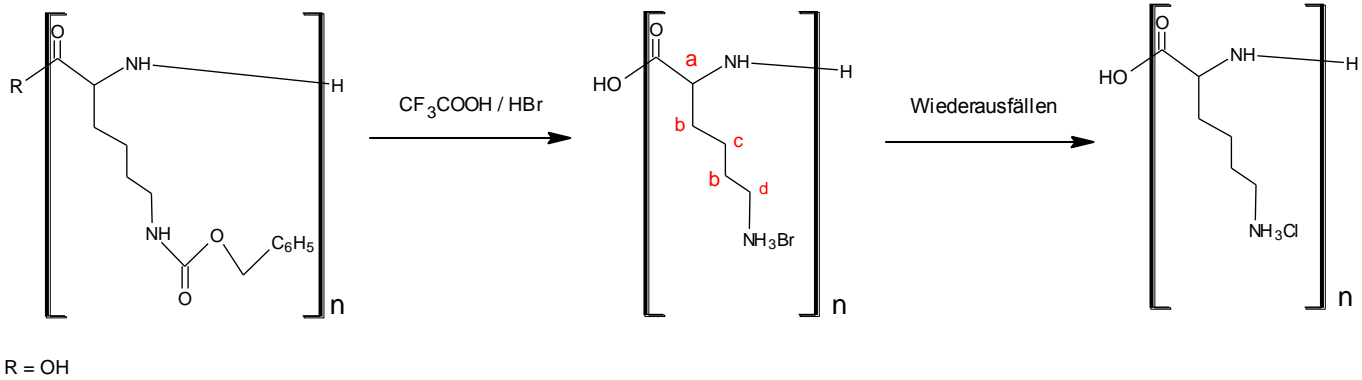
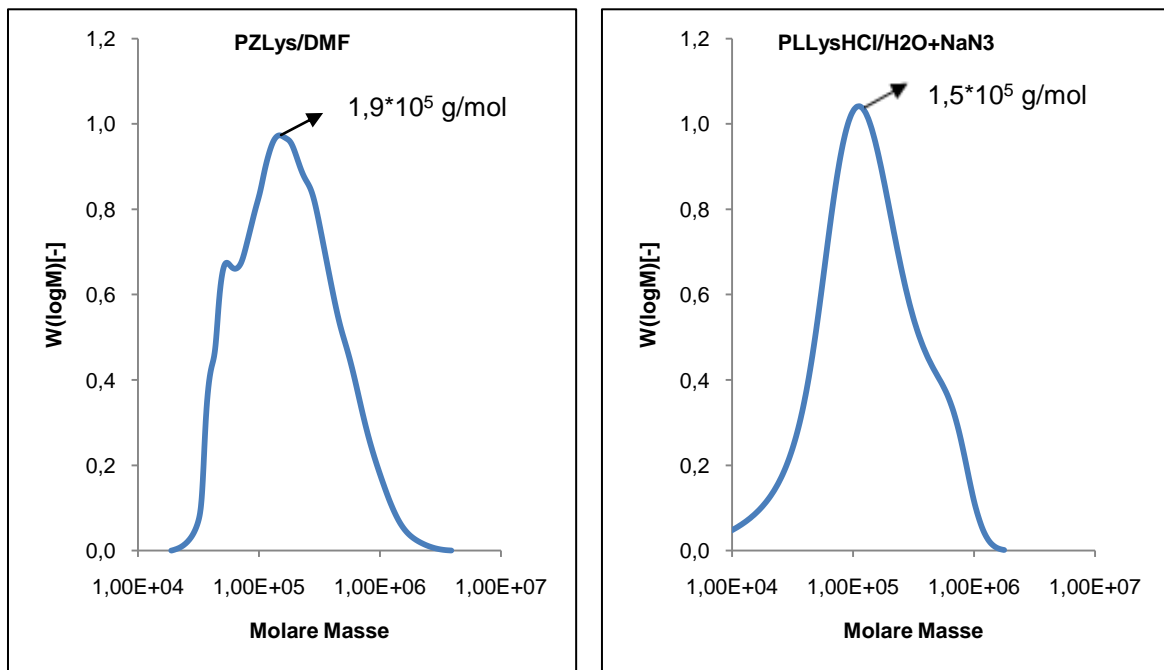


Abb. 5.7. Acidolyse der Benzyloxycarbonyl-Schutzgruppe.

Die mittleren Molmassen der Poly-L-Lysin-Hydrobromid (P-L-Lys-HBr, entschutzte Polymere) wurden mittels GPC Messungen bestimmt. Die Molmassenverteilungen der geschützten und schutzgruppenfreien Polylysine in den Abbildungen 5.8.a und 5.8.b zeigen eine gute Ähnlichkeit, was die Polydispersität und die mittleren Molmassen der untersuchten Polymere betrifft. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass nach der Entschutzung keine Spaltung der Polymerkette aufgrund der harten Reaktionsbedingungen nachgewiesen werden kann.



a).

b).

Abb. 5.8. GPC -Molmassneverteilung für: a) Poly-ε-N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin (PZLys) und b) Poly-L-Lysin Hydrochlorid (PLLys).

Viskosimetrie

Viskositätsmessungen wurden mit dem Ubbelohde Viskosimeter bei 25°C durchgeführt. Für Poly-ε-N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin ($5,5 \cdot 10^5$ g/mol und $1 \cdot 10^6$ g/mol, synthetisiert in Dioxan und mit Triethylamin als Initiator) wurde DMF als Lösungsmittel verwendet und für Poly-L-Lysin-Hydrobromid Wasser.

Die Abbildungen 5.9, 5.10.a und 5.10.b zeigen die Konzentrationsabhängigkeiten der reduzierten Viskositäten nach Huggins für die untersuchten Polymerproben. Durch graphische Extrapolation auf $c=0$ können die Grenzwerte der reduzierten Viskosität (Staudingerindex) erhalten werden.

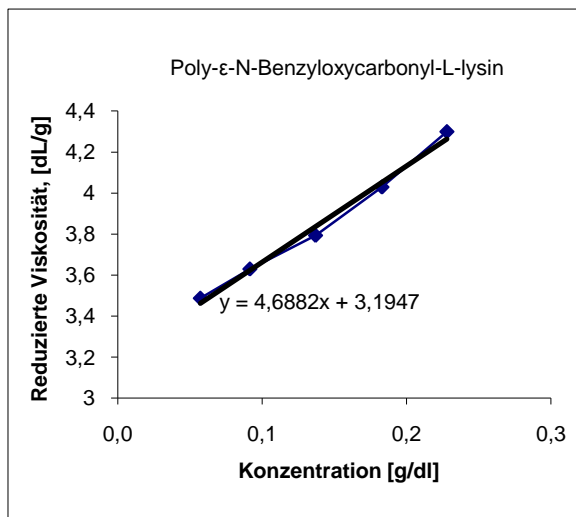
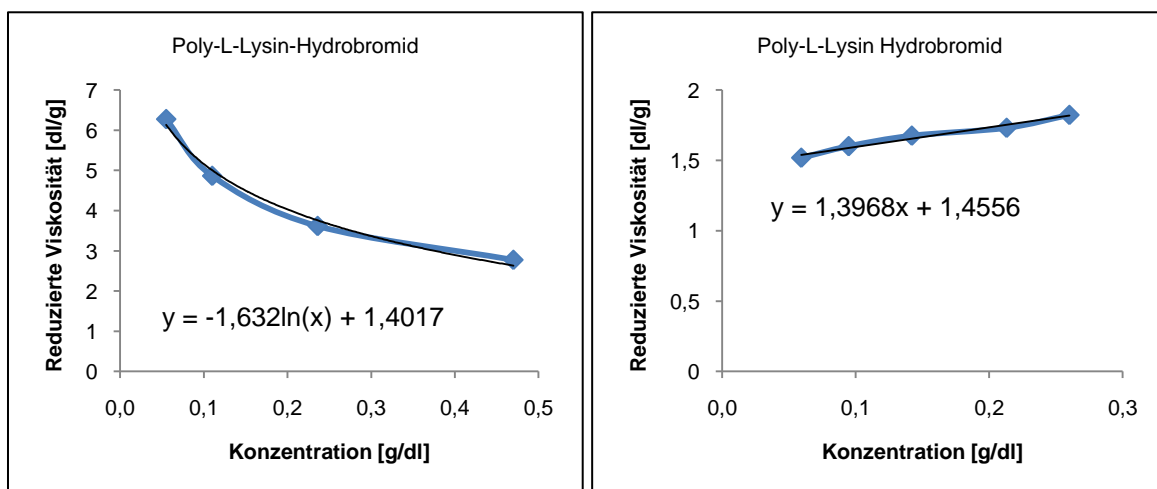


Abb. 5.9. Reduzierte Viskosität für Poly-ε-N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin in DMF bei 25°C.



a)

b)

Abb. 5.10. Reduzierte Viskosität für Poly-L-Lysin-Hydrobromid in: a) Wasser; b) Wasser + 0,01M NaN_3 bei 25°C.

Die ermittelten Werte für die Grenzviskositätszahlen sind in der Tabelle 5.4 angegeben.

Tab. 5.4. Ermittelte Grenzviskositätszahlen aus der graphischen Auftragung der reduzierten Viskosität in Abhängigkeit von der Konzentration nach Huggins.

	Grenzviskositätszahl, dl/g	
Lösungsmittel	Poly-Z-Lys	Poly-Lys-HBr
DMF	3,2	
H ₂ O		>7
H ₂ O + 0,01M NaN ₃		1,5

Die Werte für die Grenzviskositätszahlen (Tab. 5.4) sind im Einklang mit den in der Literatur beschriebenen Werten.^[37] Die Polymerisation des ϵ -N-Benzoyloxycarbonyl-L-lysine-N-Carbonsäureanhydrid wurde bei Fasman et al. mit Natriummethanolat initiiert und die Benzoyloxycarbonyl-Schutzgruppe wurde mit gasförmigen Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff-Lösung abgespalten. Die Molmassen des geschützten und des entschützten Polymers lagen im Bereich von 10^5 bis 10^6 g/mol. Viskositätsmessungen ergaben folgende Werte für die reduzierten Viskositäten: 3,24dl/g für das geschützte Polymer in Dichloressigsäure und 1,59 dl/g für das entschützte Polymer in 1 M NaCl –Lösung.^[37]

Die Viskosität ist in erster Linie durch die Teilchendichte und nicht durch die Teilchenmasse beeinflusst. Die Knäuelndichte ist von der Molmasse, aber auch von der Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen und der Knäuelform beeinflusst. Die Grenzviskositätszahl gibt das hydrodynamische Volumen pro Gramm an und hängt von der Kettenlänge, Kettenform und von den Verzweigungen und eventueller Aggregation ab. Sowohl für das Poly- ϵ -N-Benzoyloxycarbonyl-L-Lysin als auch für das Poly-L-Lysin-Hydrobromid betrugen die Molmassen Werte von ungefähr 10^5 g/mol. Die Werte für die Grenzviskositätszahlen unterscheiden sich aber für die untersuchten Polymere aufgrund der unterschiedlichen hydrodynamischen Volumen in den Lösungen. Die Moleküle des Poly- ϵ -N-benzoyloxycarbonyl-L-Lysins in DMF haben kleinere hydrodynamische Radien als die Moleküle des Poly-L-Lysins in Wasser, die Moleküle sind somit in DMF stärker verknäult. Der Verlauf der Kurve in

der Abbildung 5.10 a) deutet auf einen Polyelektrolyten Effekt hin. Die ungeschützten Aminogruppen im Poly-L-Lysin sind im Wasser protoniert, was zur Ausstreckung der Polymerkette führt, die Grenzviskositätszahl ist gestiegen und der Verlauf der reduzierten Viskosität ändert sich, wird logarithmisch, im Vergleich zu dem der reduzierten Viskosität des Poly- ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysins (siehe Abb. 5.9 und 5.10.a). Die Zugabe von Salz (NaN_3) in die Lösungsmittel führt zu einer Ladungsabschirmung und Verknäulen der Polymerelemente, die Ketten kollabieren und das hydrodynamische Volumen nimmt ab. Für das Verhalten des freien Poly-L-Lysins in Lösung liegen Untersuchungen vor, die über Konformationsänderungen, die durch externe Stimuli (pH, Ionenstärke, etc.) induziert werden, berichten.^[5] Bei Erhöhung der Ionenstärke wurde nicht nur die Knäuelgröße geändert sondern fand auch ein Übergang von „random-coil“ in α -Helical statt. Die Grenzviskositätszahl von 1,5 g/dl (Siehe Abb. 5.10.b und Tabelle 5.4) und der charakteristische Verlauf (linear) für die reduzierte Viskosität des Poly-L-Lysins in Wasser mit Zusatz an NaN_3 bestätigen die Änderung der Knäuelgröße aufgrund des Kollabieren bzw. der Konformationsänderung der Polymerkette.

5.2 Biologische Abbaubarkeit

Biologisch abbaubare Flockungshilfsmittel sind erwünscht für die Anwendung in der Abwasserbehandlung. Ein bekannter Test zur Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit ist der Zahn-Wellens-Test.

Zur Durchführung der Abbau- und Flockungsversuche im Rahmen dieser Arbeit wurden folgenden Chemikalien eingesetzt.

PLLys: Poly-L-Lysin-Hydrochlorid mit Molmasse von $\sim 10^6$ g/mol wurde durch Ringöffnungspolymerisation des ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin-N-Carbonsäureanhydrids und anschließende Spaltung der Benzyloxycarbonyl-Schutzgruppe synthetisiert. Unter der Annahme, dass das Polymer vollständig geladen ist, kann der theoretische Wert für die Ladungsdichte direkt aus der Monomer-Molmasse berechnet werden. Für Poly-L-Lysin kann aus der chemischen Formel und unter Voraussetzung einer kompletten Ionisierung der seitlichen freien Aminogruppen die Ladungsdichte berechnet werden:

Molmasse($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$)= 144 g/mol \rightarrow 1 g Polymer hat 6,8 meq/g Ladung

AA1: Praestol 185K - niedrigmolekularer (Molmasse $< 10^6$ g/mol), „sehr stark kationischer“ Polyelektrolyt (Homopolymer) auf Basis eines quaternären Acrylsäurederivates, hergestellt von der Firma Ashland Deutschland GmbH. Für das Homopolymer einer quaternären Acrylsäurederivats (100 % Kationizität) beträgt die theoretische Ladungsdichte 6,95 meq/g.

AA2: Praestol 854BCS - hochmolekularer (Molmasse $> 10^6$ g/mol), „stark kationischer“ Polyelektrolyt (Blockcopolymer) auf Basis von Acrylamid und einem kationischen Acrylsäurederivat hergestellt von der Firma Ashland Deutschland GmbH. Für dieses kommerzielle Produkt lässt sich die theoretische Ladungsdichte wie folgt berechnen. Allgemeine Zusammensetzung für ein stark kationischer Copolymer: 60-80 mol% kationische Anteile (siehe Abb 5.11).

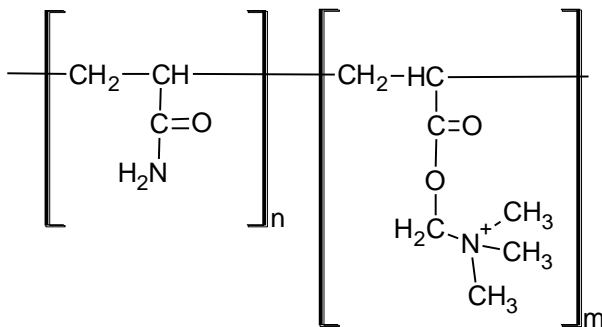


Abb.5.11. Copolymer aus Acrylamid und quaternären Acrylsäurederivat.

Für das Copolymer mit 60 mol% kationische Anteile lässt sich eine Ladungsdichte von 5,5 meq/g berechnen und für 80% kationische Anteile eine 5,7 meq/g Ladungsdichte.

Zur Kontrolle wurde kommerzielles Polyethylenglykol **PEG 400** (Molmasse 380 g/mol) eingesetzt.

Die Abbaubarkeitsversuche in dieser Arbeit wurden laut Beschreibung in Kapitel 4.3 durchgeführt. Es wurden für jedes einzelne Polymer Doppelversuche durchgeführt. Die Abbaukurven sind in den Abbildungen 5.12.a und 5.12.b dargestellt.

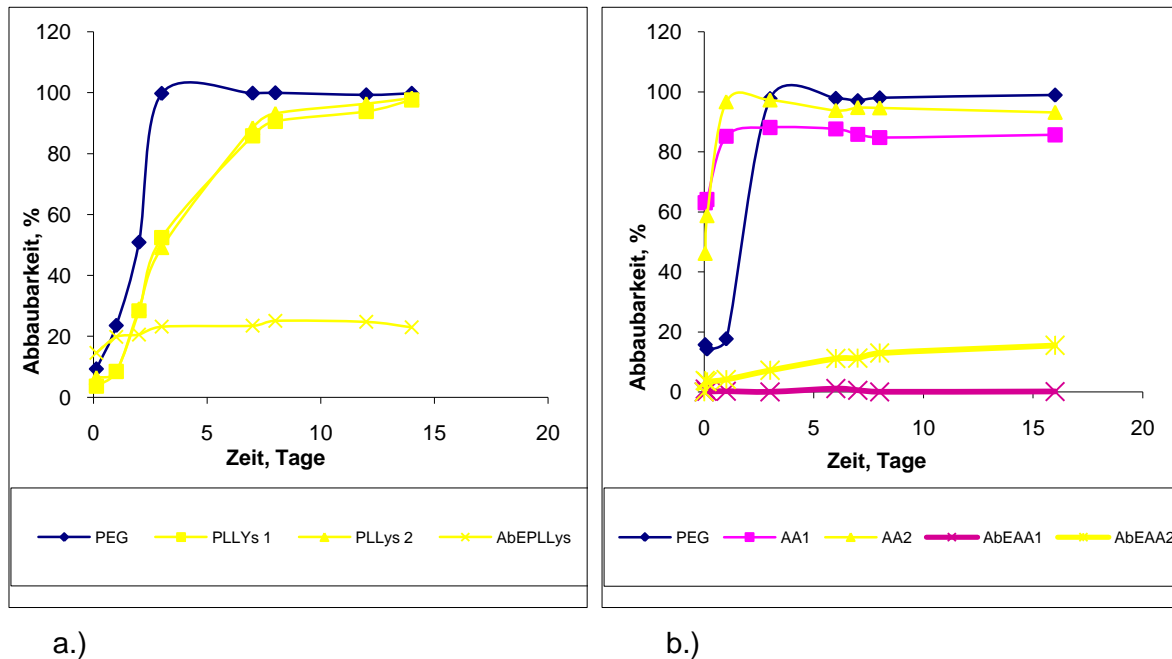


Abb. 5.12. Abbaukurven nach Zahn Wellens Test-Verfahren für Polylysin (PLLys) (a.), Homopolymer eines quaternären Acrylsäurederivates (AA1) (b), Blockcopolymer auf Acrylamidbasis (AA2) (b), Polyethylenglykol als Kontrolle (PEG) und die abiotischen Eliminationskurven (AbioEPLLys; AbEAA1; AbEAA2).

Wie in der Abbildung 5.12.b zu erkennen, fand eine rasche DOC-Eliminierung der Polycrylamid-Polymere (AA1 und AA2) statt. Eine Adsorption des Polymers an den Schlammpartikeln und somit eine nicht biologische DOC Eliminierung lässt sich vermuten. Laut Herstellerangaben wurde für das Blockcopolymer AA2 eine Hydrolyse > 70% nach 28 Tagen in einem anaeroben Testverfahren nachgewiesen. Für das Homopolymer AA1 konnte laut Sicherheitsdatenblatt kein nennenswerter biologischer Abbau nachgewiesen werden, aber eine Elimination durch Bindung an den Belebtschlamm.

Die Kurven für den Abbau des Polylysin- Polymers haben einen Verlauf, welcher einer möglichen DOC-Eliminierung über biologische Prozesse entspricht (vgl. Abb. 2.15). Die charakteristischen Phasen: die Lag-Phase und die Abbau-Phase lassen sich aus dem Kurvenverlauf erkennen. Die Lag-Phase dauerte weniger als 2 Tage, der Abbau fand rasch statt (80 % Abbau wurden schon nach 5 Tagen erreicht) wodurch sich eine Adsorption an den Schlammpartikeln nicht komplett ausschließen lässt. Wie erwartet findet aufgrund der sehr niedrigeren Molmasse für PEG der komplette biologische Abbau schon nach 3 Tagen statt.

Es liegen wenige Berichte über die Untersuchung des biologischen Abbaus von Polymeren mit dem Zahn Wellens Testverfahren in der Literatur vor. Es wurde zum Beispiel der biologische Abbau von Polyasparaginsäure mit Molmassen zwischen 10^3 und 10^5 g/mol mit dem Zahn Wellens Testverfahren beschrieben, wobei ein biologischer Abbau von 78% nach 10 Behandlungstagen erreicht wurde.^[84]

Fazit: Die Ergebnisse zeigen wie erwartet eine höhere Wahrscheinlichkeit für einen biologischen Abbau für Poly-L-Lysin.

5.3 Testen des Einsatzes als Flockungshilfsmittel

Das in dieser Arbeit synthetisierte Polymer sollte für den Einsatz als Flockungshilfsmittel in der Wasseraufbereitung und Schlammbehandlung getestet werden.

Zur Trinkwassergewinnung werden öfter schwach getrübe Oberflächenwässer als Rohwasserquelle eingesetzt. Das in dieser Arbeit synthetisierte Poly-Lysin sollte auch zur Unterstützung der Klärung solch schwach getrüben Oberflächenwässer getestet werden. Die sehr schnelle und am häufigsten eingesetzte Testmethode ist der Jar-Test. Zum Vergleich wurden auch zwei kommerzielle kationische Polymere auf Polyacrylamidbasis getestet (siehe Kapitel 5.2).

In einem klassischen Test wird die optimale Kombination von Flockungsmittel und Flockungshilfsmittel eingesetzt. Erwünscht ist aber, die Zugabe von anorganischem Flockungsmittel zu reduzieren bzw. zu eliminieren.

Es wurden in dem Kapitel 2.1 die Anwendungsmöglichkeiten der Flockungshilfsmittel in der Abwasserbehandlung erwähnt (siehe Abb. 2.2). Ziel der Anwendung ist es, die Entwässerbarkeit und die Filtrierbarkeit der Schlämme zu verbessern. Diese können durch Verfahren die auf die Filtrierbarkeit (wie der Schlammvolumenindex und der CST-Wert) beruhen, getestet werden.

5.3.1 Jar-Test

Zum Testen der Flockung suspendierter Partikel in wässrigen Lösungen wurde, wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben, eine Rohwasserprobe bestehend aus einer Tonerdesuspension mit folgenden Charakteristika hergestellt (siehe Tab. 5.5).

Tab. 5.5. Eigenschaften der hergestellten Rohwasserprobe.

Tonerdessuspension			
Konzentration, g/L	pH-Wert	Temperatur, °C	Trübung, FNU
2	7,8-8	23	1400

Aluminiumsulfat-18-Hydrat wurde als Flockungsmittel bei den Jar-Test Versuchen eingesetzt. Die Versuchsreihen zur Beurteilung der erreichbaren Klärung getrüberter Oberflächen- oder Abwässer wurden wie folgt aufgebaut:

Zuerst wurde die Mindestdosiermenge an primärem Flockungsmittel (Aluminiumsulfat) ermittelt. Die Proben wurden wie in dem Kapitel 4.4.1. beschrieben ausschließlich mit Aluminiumsulfat-Lösung behandelt. Als Grenzwert wurde die Dosiermenge angesehen bei der eine Resttrübung von 1-2 FNU gemessen wurde. Wie aus der Abbildung 5.10 zu entnehmen, liegt die ermittelte Mindestdosiermenge von Aluminiumsulfat bei 80 mg/l (siehe Abb. 5.13).

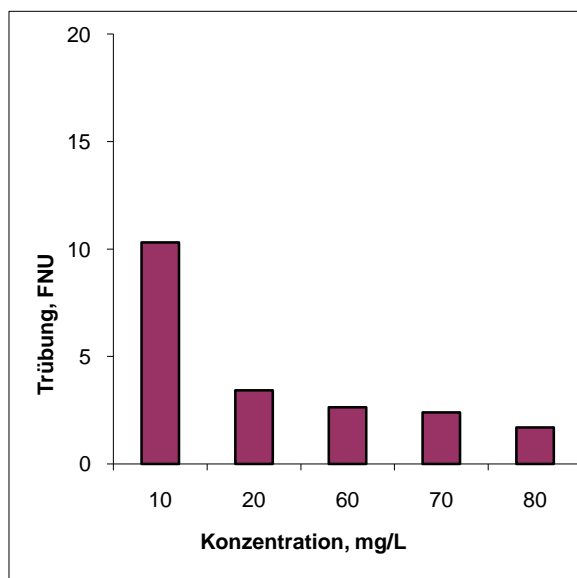


Abb. 5.13. Resttrübung des durch Zugabe von ausschließlich Flockungsmittel (Aluminiumsulfat) geklärten Wassers.

Ziel der nächsten Versuchsreihe war die Konditionierzeit und die Absetzdauer durch zusätzliche Zugabe von Flockungshilfsmittel (in dieser Arbeit synthetisierte Poly-L-Lysin) zu verkürzen.

Bei der Messreihe K25S30 betrug die Konditionierdauer 25 Minuten (3 Minuten Rührphase 1A, 2 Minuten Rührphase 1B, 20 Minuten Rührphase 2) und die Sedimentationszeit 30 Minuten. Bei der Messreihe K10S5 betrug die Konditionierdauer 10 Minuten (3 Minuten Rührphase 1A, 2 Minuten Rührphase 1B, 5 Minuten Rührphase 2) und die Sedimentationszeit wurde auf 5 Minuten reduziert.

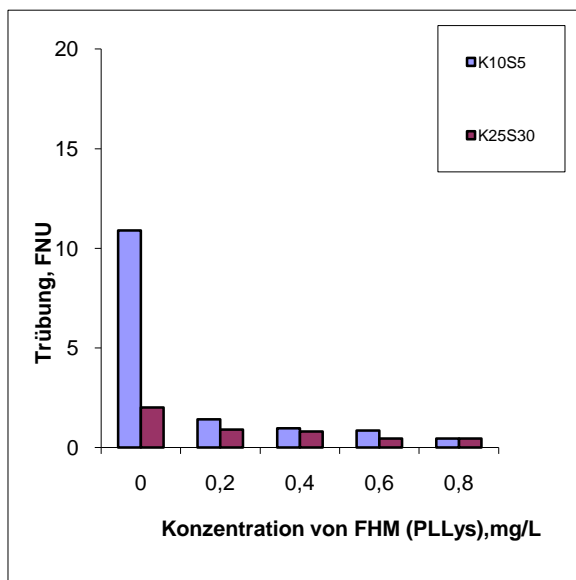


Abb. 5.14. Resttrübung des behandelten Wassers in Abhängigkeit der FHM Konzentration und durch Zugabe von FM (Aluminiumsulfat, 80 mg/l) bei 10 Minuten Konditionierung und 5 Minuten Sedimentation (K10S5) und 25 Minuten Konditionierung und 30 Minuten Sedimentation (K25S10).

In der Abbildung 5.14 ist eine Verbesserung der Klärung sowohl bei der Messreihe K25S30 als auch bei der Messreihe K10S5 deutlich zu erkennen. In dem ersten Becherglas wurde der Versuch nur durch Zugabe von Aluminiumsulfat (80 mg/l) durchgeführt. Durch eine Verringerung der Konditionierdauer und der Sedimentationszeit (K10S5) war die Resttrübung viel höher als in dem Vergleichsversuch (K25S30). Mit steigender Zugabe von Flockungshilfsmittel (Poly-L-Lysin) haben sich die Flockungswirkungen verbessert. Bei der Zugabe von 0,4 mg/l Poly-L-Lysin wurde eine Resttrübung kleiner 1 für die beiden Versuche erreicht. Die Trübung des geklärten Wassers sinkt mit der zugegebenen Menge an Flockungshilfsmittel (Poly-L-Lysin), auch bei verkürzten Konditionier- und Sedimentationszeiten. Bei einer Zugabe von 0,8 mg/l FHM wurde in den beiden Versuchen die gleiche Resttrübung erreicht: 0,45FNU (siehe Abb. 5.14).

Ziel der dritten Versuchsreihe war es zu testen, welche Wirkung die Zugabe von ausschließlich polymerem Flockungshilfsmittel (Poly-L-Lysin) unter beiden Konditionier- und Sedimentationsbedingungen wie in der zweiten Versuchsreihe hat. Die Ergebnisse der dritten Versuchsreihe sind in der Abbildung 5.15 zusammengefasst.

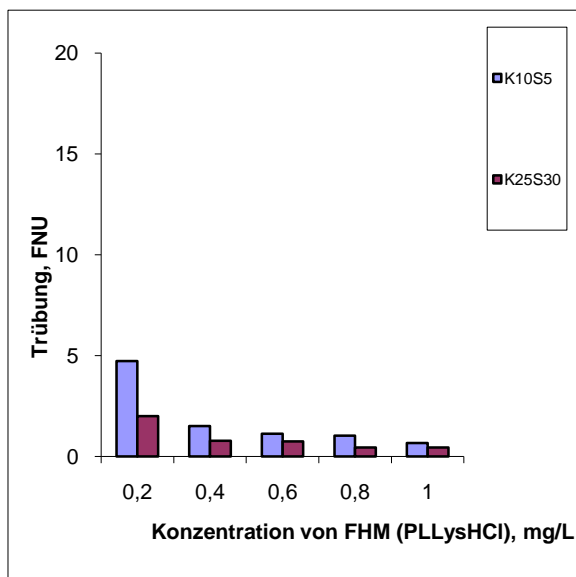


Abb. 5.15. Resttrübung des durch Zugabe von ausschließlich Flockungshilfsmittel (FHM) (Polylysin Hydrochlorid) geklärten Wassers bei einer Konditionierung von 25 Minuten plus 30 Minuten Sedimentation (K25S30) und einer Konditionierung von 10 Minuten plus 5 Minuten Sedimentation (K10S5) .

Es wurde der Effekt der Konditionier- und Sedimentationsdauer auch in dieser Versuchsreihe nachgewiesen. Bei der verkürzten Konditionier- und Sedimentationsdauer wurde bei einer Zugabe von 0,8-1 mg/l FHM (Flockungshilfsmittel Poly-L-Lysin) eine Resttrübung kleiner 1 FNU erreicht. Bei einer Konditionierung von 15 Minuten und einer Sedimentation von 30 Minuten wurde eine Resttrübung von 0,8 FNU schon bei einer Zugabe von 0,4 mg/l FHM ermittelt.

Anschließend wurden zwei kommerzielle Flockungshilfsmittel auf Polyacrylamid-Basis (siehe Kapitel 5.2) parallel mit dem in dieser Arbeit synthetisierten Poly-L-Lysin Flockungshilfsmittel zum Vergleich getestet. Die Konditionierzeit betrug 10 Minuten und die Sedimentationszeit 5 Minuten (siehe Abb. 5.16).

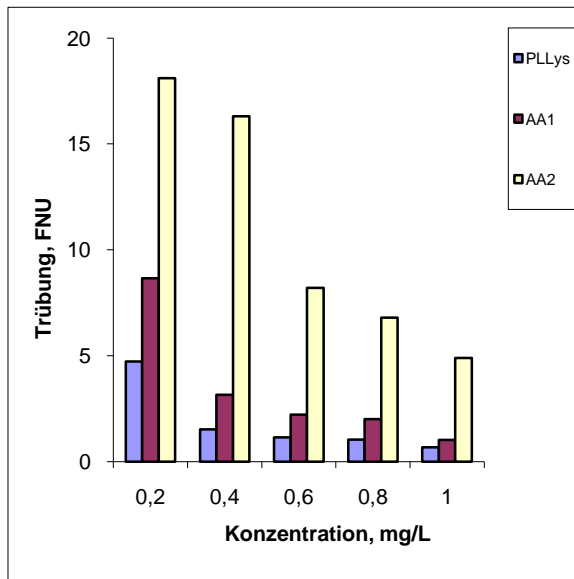


Abb. 5.16. Resttrübung des geklärten Wassers bei der Behandlung mit unterschiedlichen FHM: PLLys (Polylysin Hydrochlorid); AA1, AA2 (Polyacrylamid Basis) bei einer Konditionierung von 10 Minuten plus 5 Minuten Sedimentation.

Die Ergebnisse dieses Versuches zeigten, dass beim Einsatz von Poly-L-Lysin und Homopolymer AA1 bessere Resttrübungswerte erzielt worden sind im Vergleich zum Einsatz des Blockcopolymers AA2.

Die Ladungsdichte (Polymer AA1 –sehr stark kationisch) (siehe Kapitel 5.2) spielt eine wesentliche Rolle bei der Flockung.

Die berechneten und vermuteten Werte für die Ladungsdichte des Polylysins (siehe Kapitel 5.2) und des kationisches Homopolymer (AA1) unterscheiden sich nicht und es lässt sich vermuten, dass auch die Molmassen für dieses Homopolymer im Bereich von 10^5 bis 10^6 g/mol liegen. Die erreichte Resttrübung bei einer 1 mg/l Polymerzugabe für das Polylysin und das Polymer AA1 liegt in demselben Bereich. Die Behandlung mit dem Polymer AA2 ergibt aber eine Resttrübung, die oberhalb der erwünschten Resttrübung von <1 FNU liegt, obwohl die Molmasse angeblich Werte größer 10^6 g/mol haben sollte. Die Wirksamkeit verschiedener FHM hängt auch von der Art des Substrates (chemische Struktur, Partikelgröße, Oberflächenladung der suspendierten Partikel) ab. Deswegen sind die Untersuchungsmethoden nicht immer vergleichbar. Die Ergebnisse der Jar-Test-Untersuchungen ergeben, dass für Suspensionen dieser Art (Tonerde) die Ladungsdichte der FHM eine wesentliche Rolle in den Flockulationsprozessen spielt.

Fazit: Durch den Einsatz von Poly-L-lysin als Flockungshilfsmittel für die Klärung von Tonerdesuspensionen wurden gute Ergebnisse erzielt. Eine Resttrübung unter 1 FNU wurde schon bei einer Zugabe von 0,4 mg/L Polymer erreicht.

5.3.2 Schlammvolumenindex und CST-Bestimmung

Weiter wurden die Flockulations- und Koagulationseigenschaften verschiedener FHM in der Schlammbehandlung getestet. Um die Filtrierbarkeit des Belebtschlammes zu testen, eignet sich die Schlammvolumenindex-Messung aber auch die CST-Bestimmung.

Die Faulschlämme haben einen sehr hohen Trockensubstanzgehalt (20-30 g/l), daher ist die CST-Methode eine gut angesagte Methode bei der Auswahl geeigneter Konditionierungsprodukte zur Entwässerung (z.B. Kammerfilterpressen-Entwässerungsverfahren) dieser Schlämme.

Bestimmung des Schlammvolumenindex

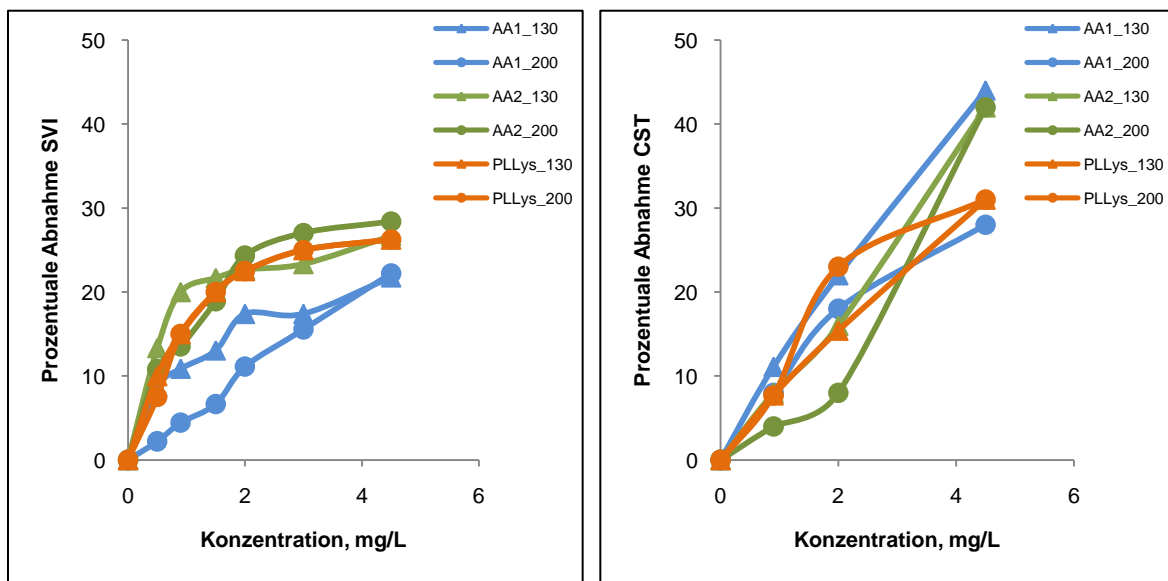
Tab. 5.6. Zusammenfassung der durchgeführten Versuchsreihe zur SVI und CST Bestimmung.

Versuchsreihe	Konditionierungszeit, Sek.	Rühr-Geschwindigkeit, U/min
I	30	130
		200
II	60	130
		200
III	120	130
		200
IV	180	130
		200

Die Versuche zur Bestimmung des Schlammvolumenindex wurden wie in dem Kapitel 4.4.2 beschrieben durchgeführt. Belebtschlammproben von der kommunalen

Kläranlage Pix-Mühlenbach Gelsenkirchen wurden, nach vorheriger Temperierung auf 20 °C, getestet. Vor jeder Versuchsreihe wurde der Trockenrückstand der Probe bestimmt. Der Trockenrückstand betrug zwischen 3,9 und 5,2 g/L. Es wurden das Poly-L-Lysin Polymer und die kommerziellen Polyacrylamid Polymere zum Vergleich untersucht (siehe Kapitel 5.3). Der Einfluss folgender Parameter wurde untersucht: Konditionierungszeit und die Rührgeschwindigkeit der Konditionierung. Eine Zusammenfassung der variierten Parameter stellt die Tabelle 5.6 dar.

Der Schlammvolumenindex gibt Informationen über der Absetzbarkeit des Belebtschlammes und der CST-Wert charakterisiert die Filtrierbarkeit. Die Abbildungen 5.17.a und 5.17.b stellen die Ergebnisse der Versuchsreihe II dar. Weitere Ergebnisse für die Versuchsreihen I, III und IV sind in den Abbildungen 7.10-7.12 im Anhang abgebildet.



a.)

b.)

Abb. 5.17. Veränderung des Schlammvolumenindex (a) und CST-Wertes (b) mit der Konzentration des zugegebenen FHM (PLLys, AA1, AA2) bei 60 Sekunden Konditionierungszeit und 130 und 200 Umdrehungen pro Minute Rührgeschwindigkeit

Sowohl die Ergebnisse in der Abbildung 5.17.a als auch in den Abbildungen 7.10.a, 7.11.a und 7.12.a (siehe Anhang) zeigen, dass durch Behandlung des Schlammes mit dem Polymer AA2 die höchste Abnahme des Schlammvolumenindex erreicht werden kann. Durch den Einsatz des Polylysins zeigte der behandelte Schlamm

ähnliche Absetzeigenschaften und auch eine gute Filtrierbarkeit bzw. eine Abnahme des CST-Wertes nach der Behandlung. Die Diagramme (siehe Abb. 5.16 und die Abbildungen im Anhang) zeigen, dass die Konditionierungszeit die Wirkung des FHMs beeinflusst. Bei einer Konditionierungszeit von 180 Sekunden lagen die Werte für den Schlammvolumenindex (SVI) um 40% niedriger als die für den unbehandelten Schlamm.

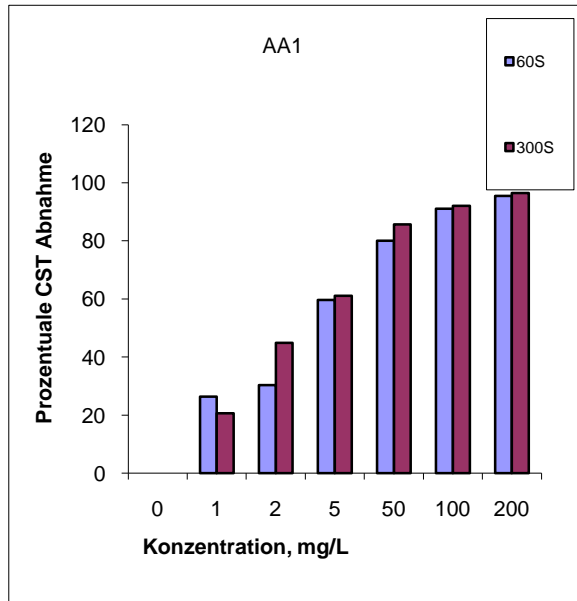
Fazit: Die besten Eigenschaften zeigt das Polymer AA2 (hochmolekular und mit höherer Ladungsdichte) und das in dieser Arbeit synthetisierte Polymer – Poly-L-Lysin liegt zwischen den beiden Polyacrylamid-Polymeren. Die Wirkung des Polymers AA2 wird verstärkt durch eine längere Konditionierung und langsames Rühren.

Was die Filtrierbarkeit betrifft, zeigte das Polylysin eine bessere Wirkung als die anderen beiden Polyacrylamide bei 180 Minuten Konditionierungszeit.

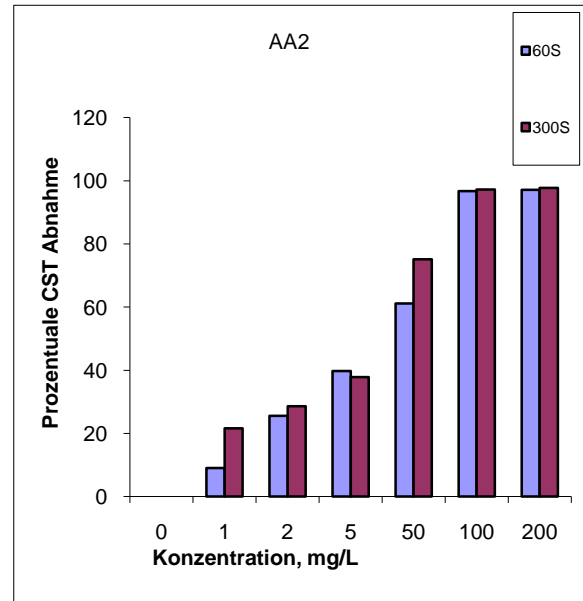
CST-Bestimmung für Faulschlamm

In diesem Versuch sollte die Wirkung des Polyacrylamid und Polylysin auf die Entwässerbarkeit des Faulschlammes aus der Pix-Mühlenbach-Kläranlage Gelsenkirchen untersucht werden. Die zu untersuchende Schlammprobe hatte einen Trockenrückstand von 25 – 28 g/l und einen pH-Wert von 8,5. Die Schlammprobe wurde bei 20 °C temperiert. Die Konditionierung (Schlammflockung) erfolgte durch Rühren mit einem Propellerrührer bei 320 min^{-1} für 60 und 300 Sekunden.

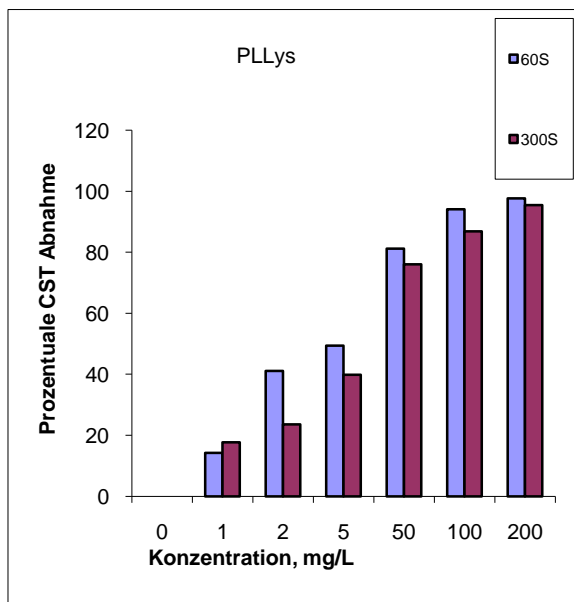
Fazit: Es wurde auch für den Schlamm mit höherem Trockenrückstand bestätigt, dass die Konditionierung durch Zugabe von Flockungshilfsmittel zu einer Verbesserung der Filtrierbarkeit führte. Alle drei getesteten Flockungshilfsmittel hatten eine ähnliche Wirkung, um bis zu 90% Reduzierung des CST-Wertes bei einer Zugabe von mehr als 50 mg/l Flockungshilfsmittel (siehe Abb. 5.18).



a)



b.)



c)

Abb. 5.18. Prozentuale CST Abnahme für Faulschlamm bei unterschiedlicher Konditionierdauer und einer Rührergeschwindigkeit von 320 min^{-1} für a) Polymer AA1, b) Polymer AA2 und c) Polymer PLLys.

5.4 Ermittlung der effektiven Porendichte und Porosität der Basismembranen

Die Porendurchmesser und die Porendurchmesserverteilung der Basismembranen wurden vor der Funktionalisierung mittels Permporometrie bestimmt. Die Ergebnisse zeigen eine Abweichung von den nominellen Werten (Abb. 5.7).

Tab. 5.7. Porendurchmesser aus der permporometrieschen Messungen und Permeatflüsse bei 0,029 bar für PET 400 und bei 0,027 bar für PET 1000 Membranen.

Messung	Porendurchmesser PET 400 $d_{p,400}$ (nm)	Permeatfluss 0,1 M NaCl, 45°C J_{400} (L/h·m ²)	Porendurchmesser PET 1000 $d_{p,1000}$ (nm)	Permeatfluss 0,1 M NaCl, 45°C J_{1000} (L/h·m ²)
1	646	1571	1692	7452
2	658	1780	1683	7117
3	649	1539	1697	7074
4	651	1620	1691	7213
Mittelwert	651	1627	1691	7214
StdAbw.	4	92,5	5,8	146

Aus den nominellen Porendurchmesser und der nominellen Porosität (z.B. für PET 400nm Membranen) und unter Voraussetzung, dass alle Poren isozylindrisch über die gesamte Membrandicke verteilt sind, kann die Porendichte nach folgenden Überlegungen bestimmt werden:

$$\rho_P = \frac{n_p}{A_{\text{Membran}}} = \frac{A_{\text{Poren}}}{A_{\text{pore}} \cdot A_{\text{Membran}}} \quad (27)$$

$$A_{\text{Poren}} = A_{\text{Membran}} \cdot \varepsilon_M \quad (28)$$

$$A_{\text{Pore}} = \frac{\pi \cdot d_p^2}{4} \quad (29)$$

$$\Rightarrow \rho_p = \frac{\varepsilon_M \cdot 4}{\pi \cdot d_p^2} \quad (30)$$

ρ_p Porendichte

n_p Anzahl der Poren

A_{Membran} äußere Membranfläche

$A_{\text{Pore}}, A_{\text{Poren}}$ Fläche einer Pore und Fläche aller Poren

ε_M Porosität

d_p Porendurchmesser

Daraus ergibt sich mit einem nominellen Porendurchmesser $d_p = 400 \text{ nm}$ und einer nominellen Porosität, $\varepsilon_M = 0,126$ eine Porendichte von:

$$\rho_p = \frac{0,126 \cdot 4}{\pi \cdot (400 \text{ nm})^2} = 10^8 \text{ cm}^{-2}$$

Die effektive Porendichte und die effektive Porosität kann mithilfe der Hagen-Poiseuille Gleichung auf experimentellem Wege über die hydraulische Permeabilität bestimmt werden. Es wurde das Volumen V des Permeats welches durch eine Membranfläche A_{Membran} mit einer Anzahl n_p Poren fließt, gemessen. Um elektrokinetische Effekte zu vermeiden, wurde die Permeabilität mit einer 0,1 M NaCl-Lösung gemessen. Die experimentellen Ergebnisse für die PET 400 nm und PET 1000 nm sind in der Tabelle 5.7 zusammengestellt.

Durch Umstellung der allgemeinen Form der Hagen-Poiseuille Gleichung (Gleichung 23) und unter Berücksichtigung der Gleichungen 28-31 kann die Anzahl der Poren mit der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$n_p = \frac{128 \cdot V \cdot \eta \cdot L_M}{\pi \cdot \Delta t \cdot \Delta P \cdot d_p^4} \quad (31)$$

Für die PET 400 Membran ($A_{\text{Membran}} = 1,77 \text{ cm}^2$, $L_M = 23 \text{ }\mu\text{m}$, $\Delta t = 5 \text{ min}$, $\Delta P = 0,029 \text{ bar}$, $V_p = 24 \text{ ml}$, $\eta = 0,6 \text{ g/m}\cdot\text{s}$ [45 °C] und $d_p = 651 \text{ nm}$) ergibt sich:

$$n_p = \frac{128 \cdot 24 \text{ ml} \cdot 0,6 \text{ gm}^{-1}\text{s}^{-1} \cdot 23 \text{ }\mu\text{m}}{\pi \cdot 5 \text{ min} \cdot 0,029 \text{ bar} \cdot (651 \text{ nm})^4} = 8,6 \cdot 10^7$$

$$\rho_p = \frac{8,6 \cdot 10^7}{1,77 \text{ cm}^2} = 4,85 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$$

$$\varepsilon_M = \frac{4,85 \cdot 10^7 \cdot \pi \cdot (651 \text{ nm})^2}{4} = 0,161$$

Analog erfolgt die Berechnung für die PET 1000 Originalmembranen ($A_{\text{Membran}} = 1,77 \text{ cm}^2$, $L_M = 22 \text{ }\mu\text{m}$, $\Delta t = 5 \text{ min}$, $\Delta P = 0,02659 \text{ bar}$, $V_p = 106,41 \text{ ml}$, $\eta = 0,6 \text{ g/ m}\cdot\text{s}$ [45 °C] und $d_p = 1690,75 \text{ nm}$) zu $\rho_p = 5,21 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ und $\varepsilon_M = 0,117$.

Diese Werte werden für die Berechnung der spezifischen Oberfläche, des Porendurchmessers und der trockenen Schichtdicke des gepfropften Poly- ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysins eingesetzt. In der Tabelle 5.8 werden die berechneten Werte für die Porosität und die Porendichte der PET 400 und PET 1000 Membranen zusammengefasst.

Tab. 5.8. Eigenschaften der verwendeten Basismembranen.

	PET 400	PET 1000
Porendichte, ρ_p , $1/\text{cm}^2$	$4,85 \cdot 10^7$	$5,2 \cdot 10^6$
Porosität, ε_M	0,161	0,117
Spez. Oberfläche, A_{spez} , cm^2/cm^2	24,48	8,32

5.5 Oberflächenfunktionalisierung mit Poly-L-Lysin via „grafting-from“

Ziel der Oberflächenfunktionalisierung ist die Pfropfung des Poly-L-Lysins an der Membranoberfläche durch „Grafting-from“ Copolymerisationen. Wie bereits in Kapitel 2.6.2 beschrieben, können freie Aminogruppen an der Oberfläche die Ringöffnungspolymerisation des ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin-N-Carbonsäureanhydrids initiieren wodurch die Pfropfung des Poly- ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysins

erfolgt. Die Anbringung der Aminogruppen an der Oberfläche setzt eine Vorfunktionalisierung der PET Membranen voraus. Die Modifizierung der PET-Kernspurmembranen erfolgte wie in Kapitel 4.4 beschrieben.

5.5.1 Immobilisierung des Initiators an der Oberfläche.

Zunächst erfolgte analog der Beschreibung in den Kapiteln 4.5.1 und 4.5.2 die Primärfunktionalisierung der Basismembran. Ziel der Primärfunktionalisierung ist die Immobilisierung des Initiators Ethylendiamin an der Oberfläche. Über oxydative Hydrolyse konnte die Carboxylgruppenkonzentration an der Oberfläche erhöht werden. Abbildung 5.19 zeigt die Carboxylgruppenkonzentrationen der unmodifizierten und oxidierten PET 400- und PET 1000-Membranen.

Anschließend wurden die Membranen mit Ethylendiamin umgesetzt und die erreichte Aminogruppenkonzentration an der Oberfläche war ungefähr 450 pmol/cm^2 für die PET 400-Membranen und ungefähr 800 pmol/cm^2 für die aminierte PET 1000 Membranen (siehe Abbildung 5.18). Diese Werte für die Aminogruppenkonzentration sind in gutem Einklang mit den Werten die von Geismann^[58] berichtet worden sind (ungefähr 350 pmol/cm^2 für PET 400 Membranen bei der Aminierung mit Tetraethylenpentaamin), aber unter den von Papra et al.^[60] angegebenen Konzentrationen (ca. 800 pmol/cm^2). Die erzielte Aminogruppenkonzentration entspricht einer Dichte von ca. 2,7 Gruppen pro nm^2 für die PET 400 Membranen und 4,8 Gruppen pro nm^2 für die PET 1000 Membranen. Die Dichte der Aminogruppen-Schicht ist aber sehr hoch und es besteht die Wahrscheinlichkeit, dass aufgrund der sterischen Hinderungen nicht alle Aminogruppen eine Polymerisation initiieren können.

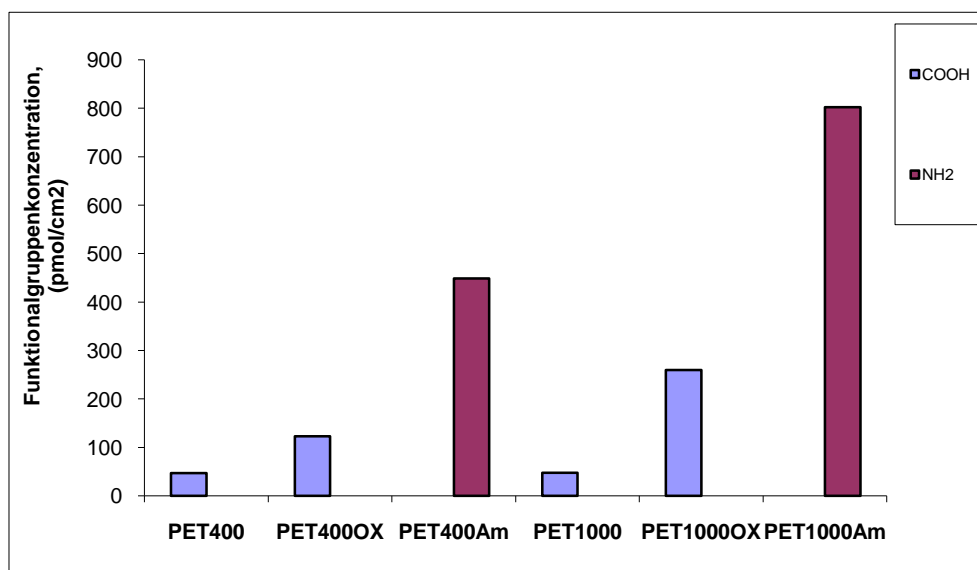


Abb. 5.19. Carboxylgruppenkonzentration für unmodifizierte (PET400, PET1000) und oxidierte (PET400OX, PET1000OX) PET-membranen und Aminogruppenkonzentration für aminofunktionalisierte PET 400 und PET 1000-Membranen (PET400Am, PET1000Am) bezogen auf die spezifische Oberfläche.

5.5.2 Einfluss der Reaktionsdauer auf den Funktionalisierungsgrad

Die vorfunktionalisierten PET 400 Membranen wurden analog der Beschreibung in Kapitel 4.5.3 mit Poly- ϵ -N-Benzylloxycarbonyl-L-Lysin modifiziert. Mit Hilfe der Berechnung des erreichten Funktionalisierungsgrades (Bestimmung erfolgte Gravimetrisch) für unterschiedliche Synthesedauer (Abb. 5.20) wurde die optimale Synthesedauer bestimmt.

Aus der Abbildung 5.20 ist eine lineare Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades pro spezifische Oberfläche nach der Dauer der Synthese zu entnehmen.

Die DG_{spez} -Werte für eine Synthesedauer von 10 bzw. 14 Tagen deuten auf eine Beendigung der Reaktion hin. Aus den mittleren DG_{spez} -Werten und unter Annahme einer Polymerdichte von $1,1 \text{ g/cm}^3$ wurden die trockenen Schichtdicken berechnet (siehe Tab. 5.9).

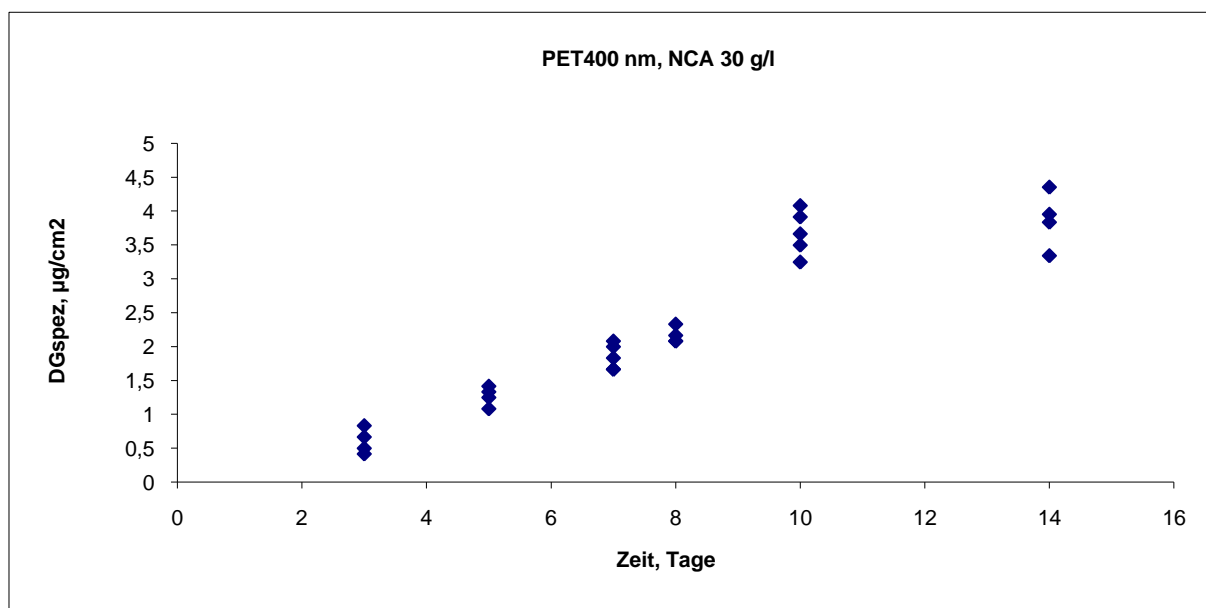


Abb. 5.20. Synthesedauer-Abhängigkeit des spezifischen Funktionalisierungsgrades für PET 400-Membranen. (Monomerkonzentration in Dioxan: 30 g/l).

Tab. 5.9. Mittlere Funktionalisierungsgrade und die daraus berechneten trockenen Schichtdicken für Poly- ϵ -N-Benzylloxycarbonyl-L-Lysin funktionalisierte PET 400-Membranen (PZL-PET 400) für unterschiedliche Synthesedauer.

PZL- PET 400		
Synthesedauer (Tage)	Mittlerer Funktionalisierungsgrad $DG_{spez} (\mu g/cm^2)$	Trockene Schichtdicke $l_{tr} (nm)$
3	0,6	5,6
5	1,2	11,3
7	1,7	16,0
8	2,2	20,0
10	3,7	34,0
14	3,8	34,5

Die maximale trockene Schichtdicke nach 10 Tagen bzw. 14 Tagen Reaktionsdauer liegt bei 34 nm. „Die grafting-from“ Polymerisationen in dieser Arbeit wurden in Anlehnung an Heise et al. durchgeführt. Die Polymerisation von γ -Benzyl-L-Glutamin-

N-Carbonsäureanhydrid durch „grafting-from“ Polymerisation auf modifizierten Silikonträger wurde von Heise et al. dargestellt.^[56] Die Schichtdicken wurden durch Ellipsometrie und Röntgen-Reflektometrie Messungen bestimmt und die Werte lagen im Bereich von 40 bis 60 nm. Die Schichtdicke der Poly- γ -Benzyl-L-Glutaminsäure hing von der Konzentration der Aminogruppen an der Oberfläche ab. Die Polymerschichtdicke von 40 nm wurde für modifizierten Silikonträger mit gemischten SAMs mit 20% Aminogruppen erreicht und für 40% Aminogruppen in den gemischten SAMs wurde eine Schichtdicke von 60 nm erreicht.^[56] Es hat sich erwiesen, dass die Konzentration und die Verteilung der Initiator an der Oberfläche eine wesentliche Rolle bei der Polymerisation spielen. Bei sehr hoher Konzentration an Aminogruppen an der Oberfläche, wird die Initiierung durch den Mechanismus mit aktiviertem Monomer aufgrund der sterischen Hinderungen bevorzugt.

Mathieu et al.^[85] berichten über die Pfropfung von Poly-N-Isopropylacrylamid auf Silan Monoschichten via „Atom Transfer Radical Polymerisation ATRP“. Silizium Wafern wurden mit Octadecylsiloxan beschichtet. Dannach fand eine Aminierung statt und anschließend wurden durch die Amidbildung die Aminogruppen mit dem Initiator funktionalisiert. Es wurde für die Aminogruppen eine maximale Dichte von 5 Gruppen/nm² erreicht. Das war im Einklang mit der steifen Art der Polymerbürsten. Aufgrund der sterischen Hinderungen, konnte nicht jede Aminogruppe mit dem Initiator funktionalisiert werden. Auch bei einer Pfropfdichte von 0,05 Ketten/nm² und bei einer Molmasse des PNiPAAm von mindestens $5 \cdot 10^4$ g/mol lagen die gepfropften Schichten in der bürstenförmigen Struktur vor.

Wenn die maximale Aminogruppen-Dichte von 5 Gruppen/nm² als maximale Dichte für SAMs, auf die Poly- γ -Benzyl-L-Glutaminsäure Schichten übertragen würde, ergaben sich für die Schichten der gemischten SAMs eine Dichte von 1 Gruppe/nm² für die SAMs mit 20% Aminogruppen und 2 Gruppen/nm² für die SAMs mit 40% Aminogruppen. Auf 1 nm² SAM entstehen in diesem Fall eine bzw. zwei Polymerketten, was einer große möglichen Dichte entspricht.

Die in dieser Arbeit vorfunktionalisierten PET 400 Membranen weisen eine höhere Aminogruppen-Dichte (2,7 gruppen/nm²) auf. Am Ende der Reaktionszeit wurde festgestellt, dass die Reaktionslösung viskoser geworden ist. Durch Ausfällung im Wasser (für die Reaktionslösungen der Proben mit dem höchsten Funktionalisierungsgrad) wurde ein weißer Feststoff isoliert, der mittels GPC

charakterisiert worden ist. Die Molmasse (M_n) betrug $6 \cdot 10^4$ g/mol, und dadurch wurde eine Polymerisation in der Lösung durch den Mechanismus mit aktiviertem Monomer bestätigt. Angenommen das Polymer in der Lösung besitzt die gleichen Eigenschaften wie das gepfropfte Polymer, so kann die Konzentration des Polymers pro spezifische Oberfläche berechnet werden (siehe Tab. 5.10).

Tab. 5.10. Aminogruppenkonzentration der vorfunktionalisierten PET 400 Membran und die abgeschätzte Polymerdichte für Poly- ϵ -N-Benzylloxycarbonyl-L-Lysin funktionalisierte PET 400 Membran (PZL-PET 400)

PET 400	PZL- PET 400		
Aminogruppen- konzentration (pmol/cm²)	Funktionalisierungs- grad DG_{spez} (μg/cm²)	Molmasse Polymer in der Lösung (g/mol)	C_{spez} gepfropftes Polymer (pmol/cm²)
450	3,8	$6 \cdot 10^4$	63

Wird die Aminogruppenkonzentration der vorfunktionalisierten Membran mit der Konzentration des gepfropften Polymer an der Oberfläche verglichen, ergäben sich zwei Möglichkeiten für die Pfropfung: einerseits hat jede 7. Aminogruppe eine „grafting-from“ Polymerisation initiiert, andererseits sind kleinere aber dichtere Polymerketten an der Oberfläche entstanden. Angenommen, dass jede 7. Aminogruppe eine Polymerisation initiiert, ergäben sich für 2,7 Aminogruppen/nm² eine Polymerdichte von $\sim 0,5$ Kette/nm². Im Vergleich zu der maximalen Dichte von 5 Gruppen/nm², die für SAMs erreicht worden sind, entspricht dieser Wert auch einer bürstenförmigen Struktur. Das Poly- ϵ -N-Benzylloxycarbonyl-L-lysin mit einer Molmasse von $6 \cdot 10^4$ g/mol ist groß und nicht kompakt, die Ketten behindern sich gegenseitig und sind gestreckt.

Wang and Chang^{[5], [4]} berichten über eine Poly-L-Lysin Pfropfung auf eine Silikonoxid Oberfläche mittels „surface-initiated vapor-deposition polymerization“ (SI-VDP) von ϵ -N-Benzylloxycarbonyl-L-Lysin-N-Carbonsäureanhydrid und anschließende Abspaltung der Schutzgruppe. Durch dieses Verfahren (SI-VDP) wurden größere Schichtdicken erreicht, die von der Reaktionsdauer (zwischen 5 und 120 Minuten) der Temperatur der Silikonträger (zwischen 30 und 190 °C) und der Konzentration

des Monomers in der Dampfphase (optimale Pfropfung bei 0,015 mol/l Dampfkonzentration des Monomers) abhängen. Die maximale Schichtdicke für das gepfropfte Polymer war 120 nm bei einer Reaktionsdauer von 100 Minuten und einer Temperatur von 100 °C des Substrates.^[5]

Oberflächenfunktionalisierungen der PET Membranen mit Poly-N-Isopropylacrylamid via „Atom Transfer Radical Polymerization“, ATRP, wurden in der Literatur dargestellt.^[86] Poly-N-Isopropylacrylamid mit Schichtdicken von bis zu 80 nm wurden erhalten. Der lebende Charakter der ATRP wurde bestätigt, die lineare Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades mit der Monomer-Konzentration und der Reaktionsdauer deuten auf eine sehr gute Kontrolle der gepfropften Schichtdicken hin. Im Vergleich zu der Ringöffnungspolymerisation des N-Carbonsäureanhydrids, wird bei der ATRP der Initiator (die schlafende Spezies) stets reaktiviert und somit die Kontrolle der Reaktion gewährleistet.

Fazit: Bei dem Vergleich der Oberflächenfunktionalisierung von PET Membranen via ATRP und Ringöffnungspolymerisation tauchen Ähnlichkeiten im Hinblick auf die Reaktionskontrolle und der erreichten Schichtdicken des gepfropften Polymers auf, obwohl die Methoden, unterschiedlich sind

Abspaltung der ϵ -Benzyloxycarbonyl Schutzgruppe. Poly-L-Lysin funktionalisierte PET Membranen.

Nach der Pfropfung des Poly- ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin Polymers an der Membranoberfläche fand, wie in Kapitel 4.5.4 beschrieben, die Abspaltung der ϵ -Benzyloxycarbonyl Schutzgruppe statt. REM Aufnahmen für PET-Membranen nach der Vorfunktionalisierung, Pfropfung und Abspaltung der Schutzgruppe wurden durchgeführt. Die Abbildung 5.21 zeigt keine erkennbare Schädigung des Membranmaterials.

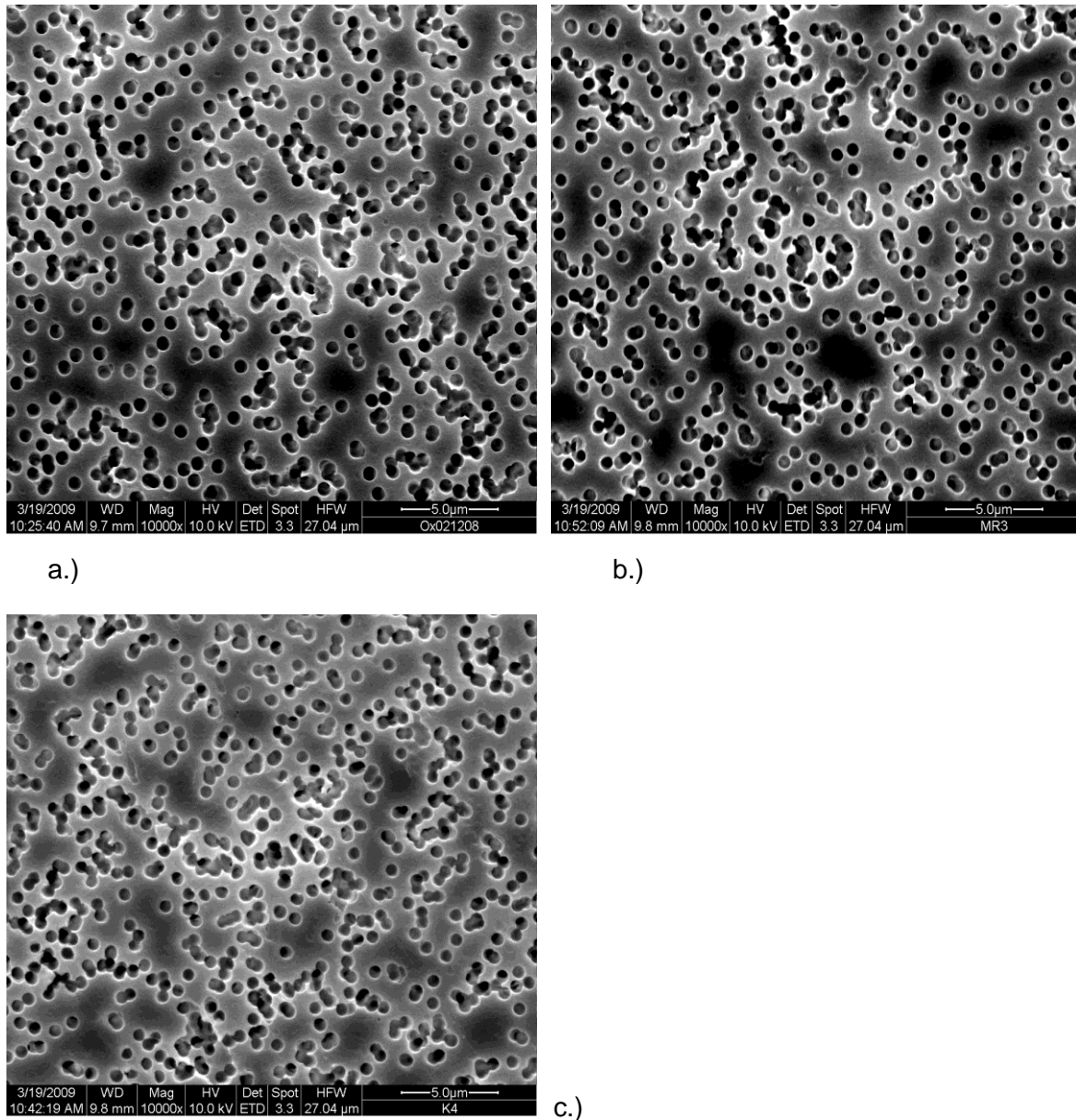


Abb. 5.21. REM Aufnahme für PET 400 Membranen: oxidiert (a); nach der Pfropfung des Poly- ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin (b); nach der Abspaltung der ϵ -N-Benzyloxycarbonyl Schutzgruppe (c).

5.6 Zetapotential

Für die oxidierten, aminierten, mit Poly- ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-lysin und Poly-L-Lysin funktionalisierten PET 400 nm Membranen wurden die Zetapotentiale als Funktion des pH-Wertes zur Evaluierung der Oberflächenladungen bestimmt. (siehe Abb. 5.22).

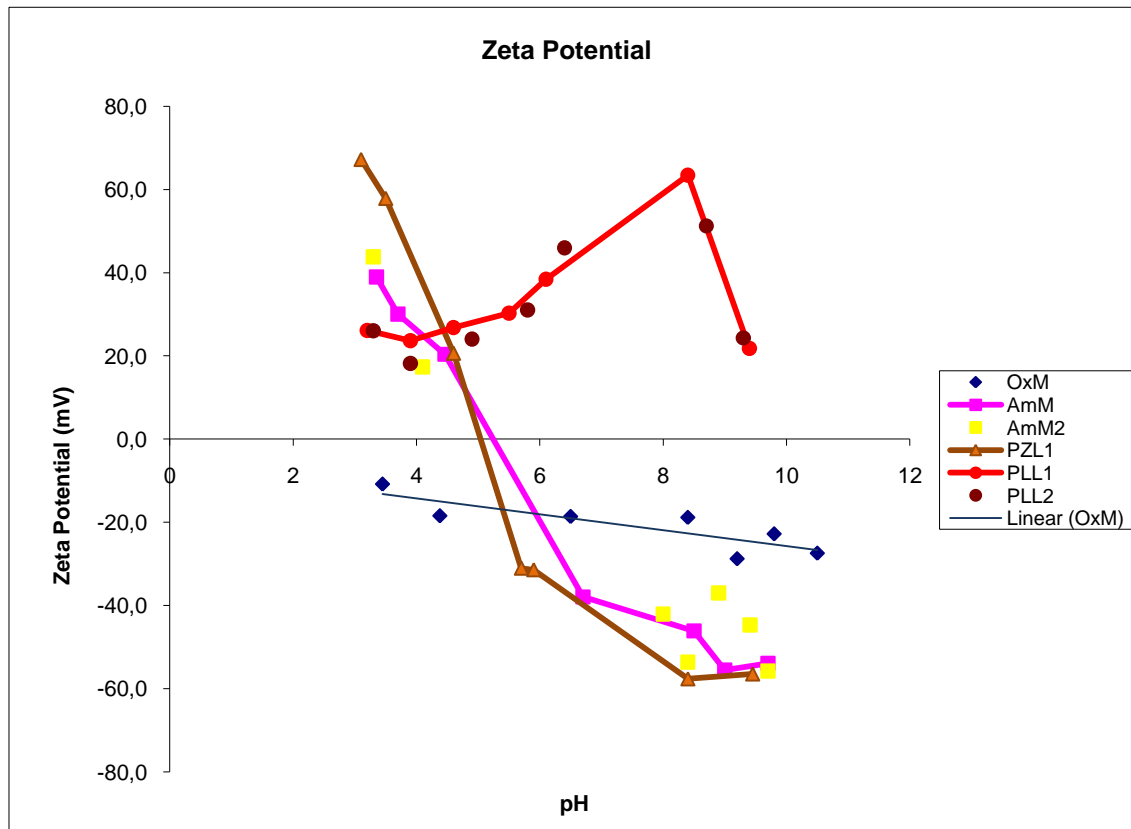


Abb. 5.22. Zetapotentiale in Abhängigkeit des pH-Wertes von oxidierten (OxM), aminierten (AmM, AmM2), poly- ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin (PZL1) und Poly-L-Lysin (PLL1, PLL2) funktionalisierten PET 400 Membranen.

Die oxidierte Membran weist wie erwartet eine negative Oberflächenladung für den gesamten gemessenen pH-Bereich auf. Der isoelektrische Punkt konnte durch Extrapolation bei einem pH-Wert von ungefähr 2 bestimmt werden. Durch oxydative Hydrolyse wurden Estergruppen des Polyethylenterephthalates gespalten und durch Oxidation der entstandenen Hydroxylgruppen die Carboxylgruppenkonzentration erhöht.

Die aminierten Membranen zeigten eine positive Oberflächenladung in dem pH-Bereich von 5,5-5,8. Die Erklärung für die positive Oberflächenladung ist die Umsetzung der Carboxylgruppen in Amingruppen. Das Zetapotential nahm mit der zunehmenden pH-Wert ab und bei einem pH-Wert von 8-9 wurde ein Plateau erreicht, das im negativen Bereich liegt. Die Abnahme des Zetapotentials ist durch die bevorzugte Adsorption von Hydroxidionen an der Oberfläche hervorgerufen.^[87-89]

Poly- ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin (PZL1) funktionalisierte Membranen hatten positive Zetapotential-Werte für kleinere pH-Werte, einen isoelektrischen Punkt bei

dem pH-Wert 4,7 und ab diesem Punkt negative Zetapotential-Werte bis ein pH-Wert von 8 wenn ein Plateau erreicht wurde. Die positiven Zetapotentiale in dem niedrigeren pH-Bereich können durch die ungepropften Aminogruppen an der Oberfläche erklärt werden. Das ungeschützte Polymer ist kolabiert und die ungepfropften Aminogruppen sind somit zugänglich und werden in dem niedrigeren pH-Bereich protoniert. Es findet mit der pH-Wert-Zunahme wie bei den aminierten Membranen eine Adsorption von Anionen (bzw. Hydroxidionen) statt, was zur Umwandlung der Oberflächenladung führt und das Zetapotential bekommt negative Werte.

Die positiven Werte für das Zetapotential in dem gemessenen pH-Bereich für die entschützten Membranen (Poly-L-Lysin funktionalisierten Membranen) deuten auf die erfolgreiche Entschutzung hin. In dem niedrigeren pH-Bereich liegen die freien Aminogruppen im protonierten Zustand vor. Durch die Bildung von hydrogelen Strukturen (Wasser-Polymer) durch Wasserbindung, wird die Adsorption von Anionen an der Oberfläche verhindert. Weiter ist es möglich, dass die Chlorid-Ionen aus der Lösung die Ladungen in der Polymerkette kompensieren, die Ketten kollabieren und sich somit das Abfallen des Zetapotentials für den Bereich oberhalb des pH-Wertes = 10 erklären lässt. Durch Extrapolation kann der isoelektrische Punkt bei pH= 9,8-9,9 bestimmt werden, im guten Einklang mit den Literaturwerten.^{[90],[91]}

5.7 Untersuchungen über Porenschließung/-Öffnung, induziert durch verschiedene Stimuli für Poly-L-Lysin funktionalisierte Membranen

Poly-L-Lysin ist ein wasserlösliches Polymer, welches freie Aminogruppen in der Seitenkette enthält. Das Poly-L-Lysin weist abhängig von externen Stimuli (pH, Anionen) drei Konformationen auf (siehe Abb. 5.23). Die Stimuli-Responsivität des an Silikonträgern gepfropften Poly-L-Lysins wurde von Wang und Chang untersucht.^[5] Sie haben die Konformationsänderung der Polymerkette von random-coil über α -Helix und β -Faltblatt bewiesen. Ellipsometrische Messungen für das gepfropfte Poly-L-Lysin ergaben eine Schichtdicke von ~ 207 nm bei pH=7 („random coil“) und 113 nm bei pH= 10 (α -Helical).

Die durch verschiedene Stimuli induzierte Konformationsänderung des an PET-Membranoberflächen gepfropften Poly-L-Lysins kann eine Porengrößenveränderung bzw. Schließung und Öffnung der Membranporen hervorrufen. Die Einflüsse der pH-Änderungen und der Salzkonzentration (NaCl und NaClO₄) über Porenschließung/-öffnung für Poly-L-Lysin funktionalisierte PET-Membranen wurden in dieser Arbeit untersucht.

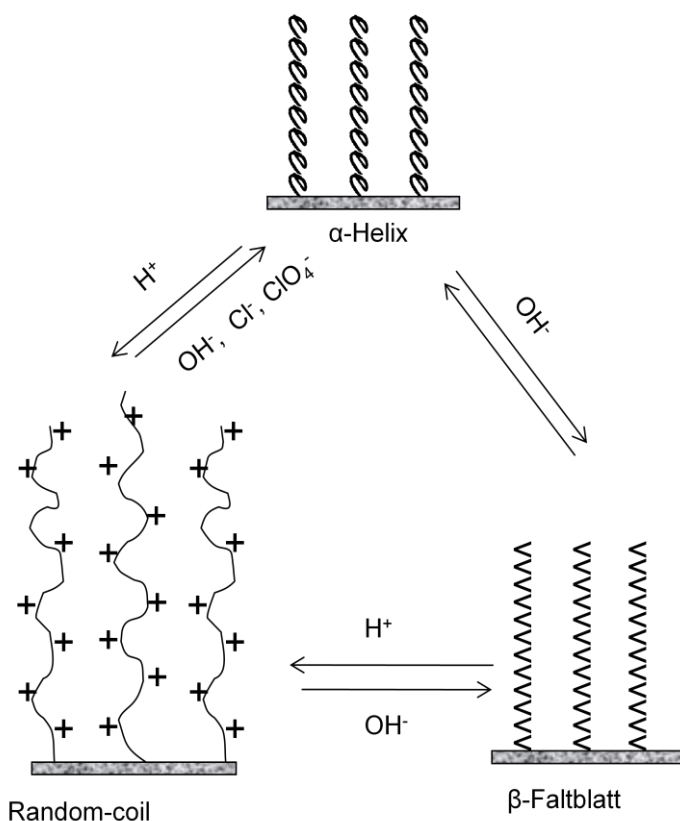


Abb. 5.23. Konformationsänderung des Poly-L-Lysins durch verschiedene Stimuli.^[5]

5.7.1 pH-Abhängigkeit

Zum Beweis der Konformationsänderungen der Poly-L-Lysin-Kette in Abhängigkeit vom pH-Wert wurden die Permeabilitäten der mit Poly-L-Lysin funktionalisierten PET 400 Membran für Lösungen mit unterschiedlichen pH-Werten gemessen. Die untersuchten Membranen haben folgenden Charakteristika: Synthesedauer 7 Tage bei Raumtemperatur in Dioxan und mit einer NCA Konzentration von 3%, erreichte $DG_{spez} = 1,75-1,85 \mu g/cm^2$. Die Abspaltung der Schutzgruppe erfolgte laut der

Beschreibung in Kapitel 4.5.4 Nach der Entschutzung betrug der Funktionalisierungsgrad, $DG_{\text{spez}} = 1,70\text{-}1,80 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Der pH-Wert wurde durch Zugabe von HCl, bzw. NaOH in MilliQ Wasser eingestellt. Folgende Abbildung (5.24.) zeigt die Abhängigkeit der Permeabilität von dem pH-Wert der Lösung.

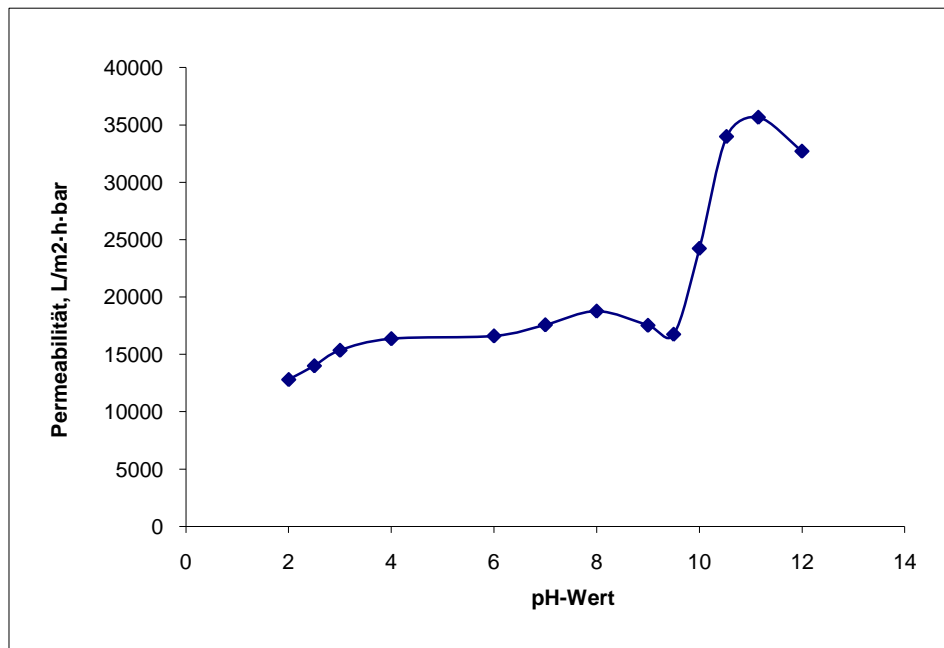


Abb. 5.24. pH-Abhängigkeit der Permeabilität für PLL-Membran

Aus den Permeabilitäten bei unterschiedlichen pH-Werte können mithilfe der Gleichung 23 die Porendurchmesser und die daraus resultierenden hydrodynamischen Schichtdicken berechnet werden. Die Daten sind in Tab. 5.11 zusammengefasst.

Mit zunehmenden pH-Wert nahm die Permeabilität zu und zeigte einen Sprung bei pH 9,5-9,8; der Wendepunkt entsprach den Literaturangaben (Isoelektrischer Punkt).^[91] Es wurden deutliche Schalteffekte, die durch pH- Änderungen induziert wurden, beobachtet. Die Differenz der hydrodynamischen Schichtdicke im gequollenen Zustand (random-coil Konformation, pH = 6) und in dem kollabierten Zustand (α -Helix, pH = 11) ist ca. 54 nm. Für extrem hohe pH-Werte, zeigt die Kurve in der Abbildung 5.23. einen Verlauf in Richtung der Abnahme der Permeabilität bzw. Verringerung des Porendurchmessers. Eine Änderung der Konformation des gepfropften Poly-L-Lysin von α -Helix zur β -Faltblatt könnte dieses Phänomen

erklären. Der Absolutwert der effektiven hydrodynamischen Schichtdicke von 4 nm bei pH= 11 ist aber sehr unwahrscheinlich, denn die trockene Schichtdicke des gepfropften Poly- ϵ -N-Benzoyloxycarbonyl-L-Lysins 16 nm berechnet worden ist und somit wäre die hydrodynamische Schichtdicke kleiner als die trockene Schichtdicke.

Tabelle 5.11. Porendurchmesser und die effektive hydrodynamische Schichtdicke bei unterschiedlichen pH-Werte für Poly-L-Lysin funktionalisierte PET 400 Membranen (PLL-PET 400).

PLL-PET 400		
pH	Porendurchmesser d_p (nm)	Effektive hydrodynamische Schichtdicke $l_{h,eff}$ (nm)
2	497	76
4	529	60
6	531	58
10	583	33
11	643	4
12	628	12

Es sollte berücksichtigt werden, einerseits, dass die Porendurchmesser der unbehandelten Membran für Stichproben aus einer Charge bestimmt worden sind und nicht für jede Membran die funktionalisiert wurde. Es handelt sich bei den Porendurchmesser-Werten um estimative Mittelwerte. Andererseits wurden die Porendurchmesser aus den Permeabilitätsmessungen ermittelt und nicht durch absolute Methoden wie z.B. die Ellipsometrie. Bei der Messung der Permeabilität durch die Poren spielt die Rauigkeit der Membran eine wichtige Rolle (siehe Abb. 5.25). Die Geometrie der einzelnen Poren kann von einer idealen zylindrischen Struktur abweichen. Manche gepfropften Polymerketten werden bei der Ermittlung der Porengröße, weil sie sich in Kavitäten befinden und somit keinen Einfluss in der Berechnung der Schichtdicke haben, gar nicht erfasst. Die gemessenen Permeatvolumina können für unterschiedliche Membranproben stark abweichen.

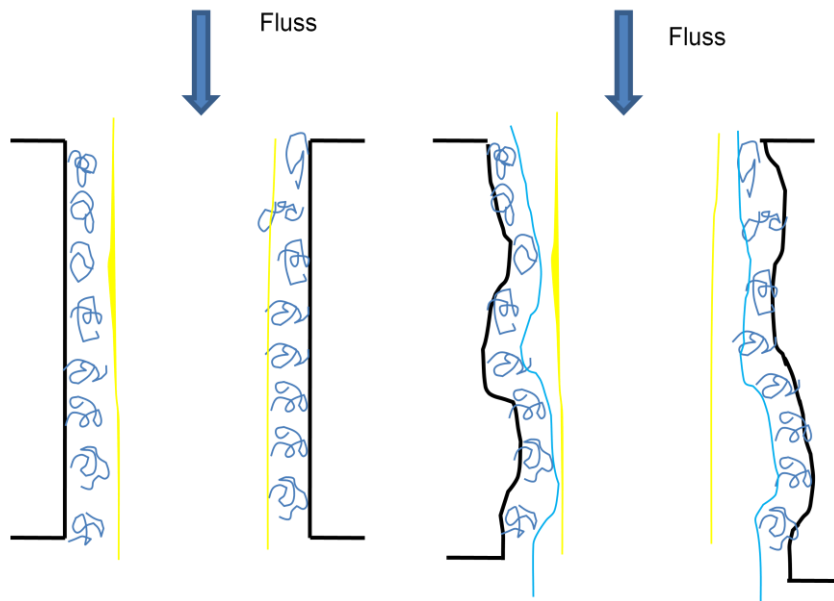


Abb. 5.25 Abweichungen von einer idealen Porenstruktur für PET-Membranporen

Diese Ergebnisse können mit der von Wang und Chang verglichen werden (siehe Kap. 5.7).^[5]

Fazit: Die Ergebnisse in dieser Arbeit sind qualitativ gleich (es finden gleiche Übergänge statt) weichen aber quantitativ von den Ergebnissen, die von Wang und Chang berichtet wurden ab. Einen Schalteffekt induziert durch pH-Änderungen wurde festgestellt. Die Quantifizierung der hydrodynamischen Schichtdicke des gepfropften Polymers erfolgte in den beiden Fällen durch unterschiedliche Methoden, indirekte Messung der Porendurchmesser bei den Permeabilitätsmessungen und absolute Messung mittels Ellipsometrie.

5.7.2 Salzeffekte

Zur Untersuchung des Einflusses der Salzkonzentration wurden im Vergleich zu Kap. 5.7.1 Membranen mit einem Funktionalisierungsgrad von 3,2 bis 3,7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ synthetisiert (vgl. Tab. 5.12).

Tab. 5.12. Funktionalisierungsgrade der funktionalisierten Membranen für die Untersuchung des Einflusses der Salzkonzentration.

Membran	Synthesedauer (Tage)	Funktionalisierungs- grad $DG_{\text{spez}} (\mu\text{g}/\text{cm}^2)$	Trockene Schichtdicke $l_{\text{gr}} (\text{nm})$
PLL1	10	3,7	34
PLL2	10	3,9	36
PLL3	10	3,2	29

Als Salz wurde NaCl gewählt und die Lösungen wurden mit MilliQ Wasser bei Raumtemperatur hergestellt. Abbildung 5.26. zeigt der Einfluss der Salzkonzentration auf die Permeabilität der gemessenen Membran.

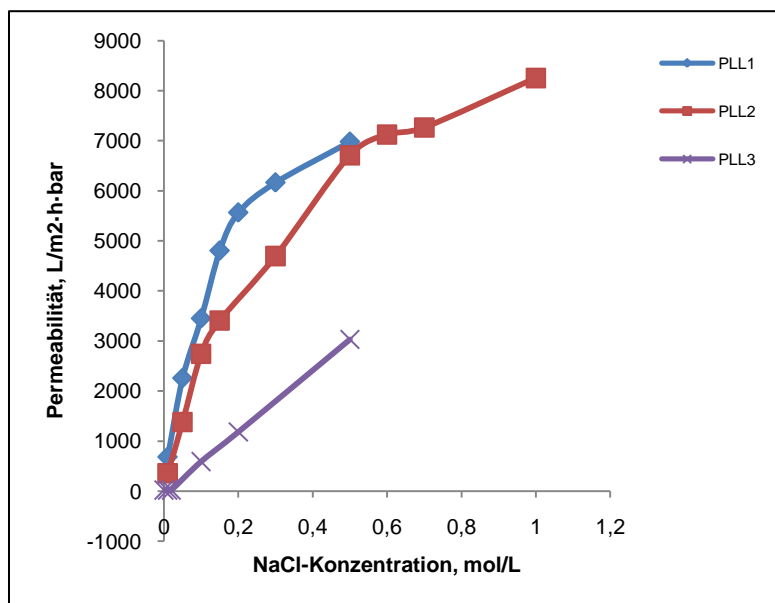


Abb. 5.26. Permeabilität in Abhängigkeit der Konzentration der Salzlösung (NaCl-Lösung).

Die Permeabilität steigt mit steigender Salzkonzentration. Für die Membranen PLL1 und PLL2 ist ein stärkerer Einfluss festgestellt worden, als für die Membran PLL3. Aus den Permeabilitäten und mithilfe der Hagen-Poiseuille Gleichung wurden die effektiven hydrodynamischen Schichtdicken berechnet (siehe Tab. 5.13).

Tab. 5.13. Effektive hydrodynamische Schichtdicken gepropfter Poly-L-Lysin in Poren von PET 400 Membranen bei unterschiedlicher Salzkonzentrationen (NaCl).

c(NaCl), mol/L	Effektive hydrodynamische Schichtdicke, $l_{h,eff}$, (nm)
0,01	± 215
0,1	± 151
0,2	124
0,3	132
0,5	± 114
1	103

Gepropftes Poly-L-Lysin liegt nach der Entschutzung in protonierter Form vor. Die Polymerketten sind gestreckt, was zu einer Verringerung der Porendurchmesser führt. Die Permeabilitäten, die mit Reinstwasser gemessen worden sind, nähern sich dem Null-Wert. Schon bei der Messung mit einer Salzlösung geringerer Konzentration erhöht sich langsam die Permeabilität, die Poren öffnen sich aufgrund der Ladungsabschirmung durch die Cl^- -Ionen. Auch die Viskositätsmessungen für Poly-L-Lysin in Wasser und in Wasser mit Salzzugabe zeigen eine deutliche Änderung des Volumens des gelösten Polymers: höhere hydrodynamischer Volumen im Wasser und Knäueln mit kleinerem hydrodynamischen Volumen im Wasser mit Salzzugabe (siehe Abb. 5.9). Weitere Ergebnisse über die Konformationsänderungen von Poly-Glutaminsäure in der Lösung liegen bereits in der Literatur vor.^[92] Poly-L-Glutaminsäure in Wasser hat die random-coil Konformation, die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den ionisierten seitlichen Carboxylgruppen führen zur Ausstreckung der Polymerelemente. Durch Zugabe von NaCl, die Na^+ Kationen schirmen die negativen Ladungen der Carboxylgruppen ab und die Moleküle ändern ihre Konformation zur α -Helical.

Evaluierung der Reversibilität der Anion-Induzierten Porenöffnung

Es stellte sich die Frage in wie fern die Stimuli-Responsivität (bzw. die Porenöffnung in Anwesenheit der Gegenionen) reversibel ist. Um die Frage zu antworten, wurde folgendes Experiment durchgeführt:

Es wurde eine Membran mit Polylysin, wie in Kapitel 4.5 funktionalisiert. Nach einer Reaktionsdauer von 10 Tagen wurde ein Funktionalisierungsgrad von $3,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ erreicht. Danach wurde die Permeabilität der Membran für unterschiedliche Lösungen, in der Reihenfolge (siehe X-Achse) wie in der Abbildung 5.27 dargestellt gemessen.

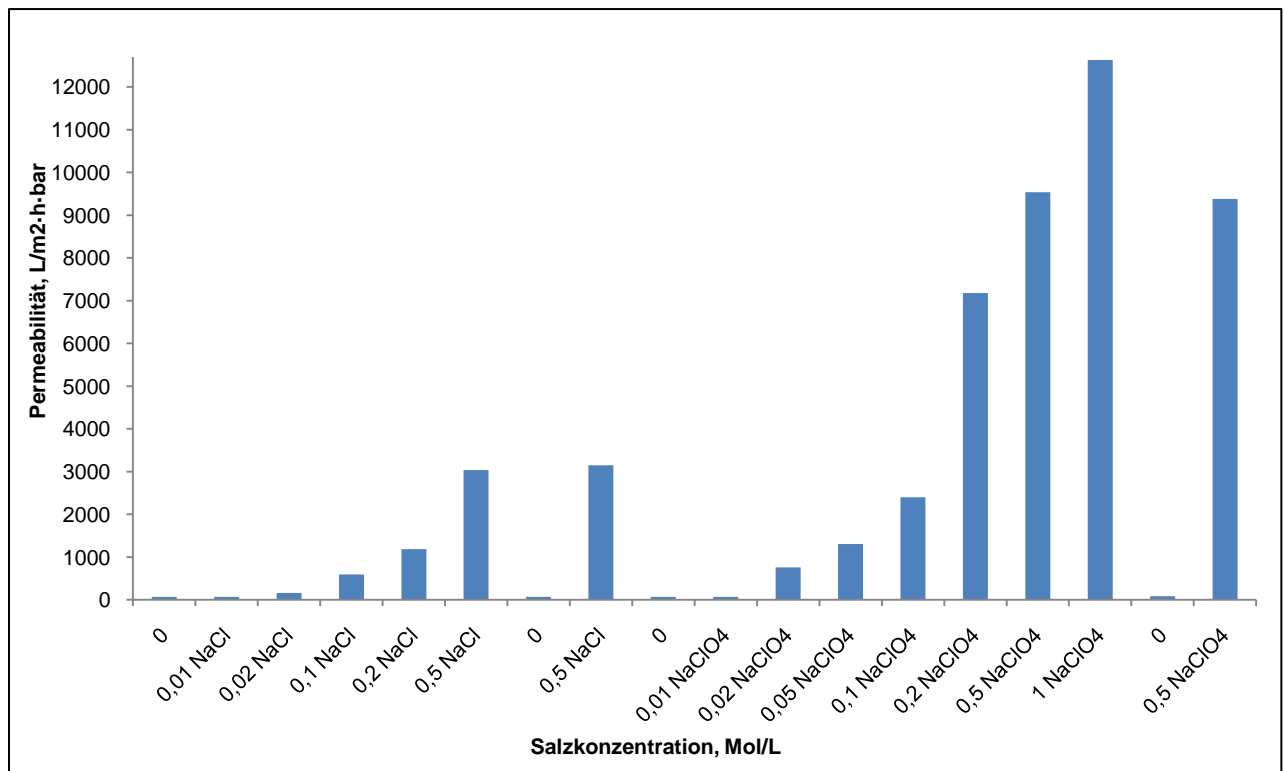


Abb. 5.27. Permeabilität in Abhängigkeit von der Salzlösung und dessen Konzentration.

Es konnte ein deutlicher Schalteffekt beobachtet werden. Die Permeabilität der untersuchten Membran steigt mit der Salzkonzentration und dieser Effekt wird sehr schnell aufgehoben, sobald die Membran wieder mit Reinstwasser gespült wird.

Deutlichere Effekte wurden auch bei den Messungen mit Natriumperchlorat-Lösungen beobachtet. Bei gleicher Salzkonzentration (z.B. 0,5 mol/l) zeigt die Membranprobe einen größeren Schalteffekt für die NaClO_4 -Lösung. Die aus den

Permeabilitäten berechneten hydrodynamischen Durchmesser betragen 347 nm für die NaCl-Lösung und 464 nm für die NaClO₄-Lösung.

Die Ion-Peptid Wechselwirkungen in wässrige Lösungen einer Trialanin bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen (NaCl, NaBr, NaF und NaI) wurden durch Moleküldynamik (MD) Simulationen in der Literatur beschrieben.^[93] Bei der Salzzugabe in einer wässrigen Protein-Lösung konkurrieren meistens zwei Effekte: einerseits die spezifischen Wechselwirkungen zwischen entgegen geladene Ionen (die Ladungsabschirmung entfaltet die Proteinstruktur), andererseits die Wechselwirkungen zwischen Ionen in der Lösung und den Wassermolekülen (Änderung der Wasseraktivität, Hofmeister-Effekt).^[93] Die Ergebnisse der Simulationen^[93] haben gezeigt, dass die Anionen Br⁻ und I⁻ (Chaotropen) „salting-in“ Effekte bzw. eine Entfaltung der Proteinstruktur^[94] und eine bessere Stabilisierung der gefalteten Struktur (α-Helix oder β-Faltblatt) als die Cl⁻ Ionen (weniger chaotrop) hervorrufen.^[93] Die elektrostatischen Wechselwirkungen haben Vorrang vor der Hofmeister Serie.

Fazit: Die untersuchten Poly-L-Lysin gepfropften PET Membranen in dieser Arbeit zeigten ein ähnliches Verhalten, es sind nicht die „salting in“ –Effekte (Hofmeister Serie) festgestellt worden. Die Anwesenheit der Anionen (Cl⁻, ClO₄⁻) führte zur Ladungsneutralisation der seitlichen Aminogruppen und somit zur Konformationsänderungen von „random coil“ zu α-Helical. Die Ergebnisse stehen gut im Einklang mit früheren Beobachtungen für gepfropfte Poly-Lysin auf Siliziumoxidoberflächen.^[5]

5.8 Reinitiiierung der „Grafting-from“ Reaktion durch die Aminogruppen des gepfropften Poly-L-Lysins.

Die Reinitiiierung der „Grafting-from“ Reaktion durch die Aminogruppen des gepfropften Poly-L-lysins an PET Membranoberflächen wurde nach folgendem Konzept (siehe Abb. 5.28) untersucht.

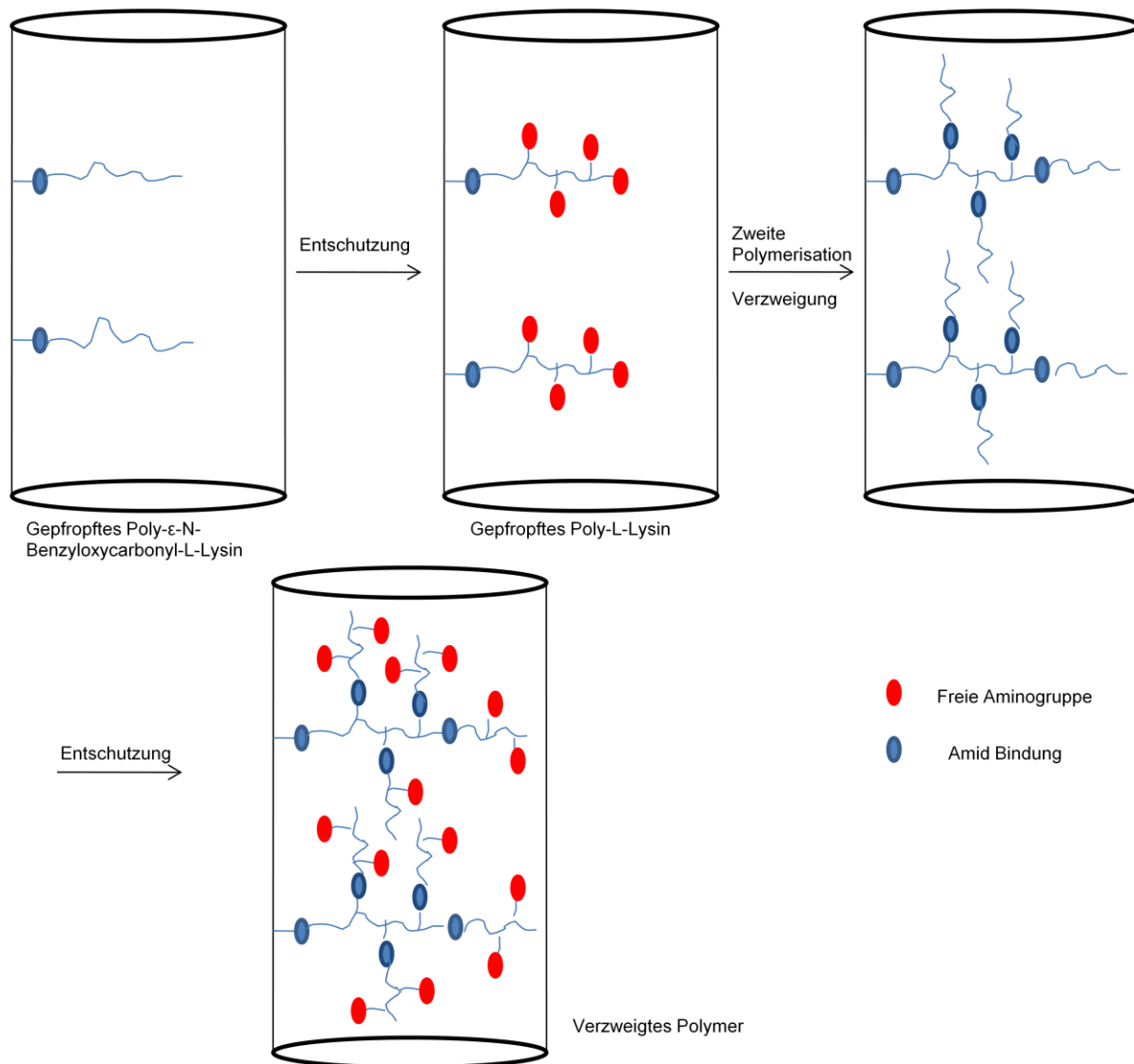


Abb. 5.28. Konzept für die Reinitiiierung der „Grafting-from“ Reaktion in einer PET Membranpore.

Eine Reihe von PET Membranen mit einem nominellen Porendurchmesser von 1000 nm wurden wie in der Tabelle 5.14 beschrieben behandelt.

Tab. 5.14. Behandlungsschritte der PET 1000 Basismembranen zur Reinitierung der „grafting-from“ Reaktion.

Behandlungsschritte	Abkürzung
Schritt 1: Oxydative Hydrolyse der Basismembran	OX
Schritt 2: Aminierung mit Diethylamin und anschließende Pfropfung des NCA Monomers → erster Polylysin Block	POL1
Schritt 3: Entschutzung 1 Permeabilitätsmessung mit Reinstwasser Permeabilitätsmessung mit Lösung pH=10	ENT1RW ENT1pH10
Schritt 4: zweite Polymerisation, Initiierung der Pfropfung durch Polylysin Seitenkette-Aminogruppen → zweiter Polylysin Block	POL2
Schritt 5: Entschutzung 2 Permeabilitätsmessung mit Reinstwasser Permeabilitätsmessung mit Lösung pH=10	ENT2RW ENT2pH10

Gravimetrisch wurden die erreichten Funktionalisierungsgrade und die trockene Schichtdicke berechnet. Die Daten sind in der Tabelle. 5.15 zusammengefasst.

Tab. 5.15. Funktionalisierungsgrad und trockene Schichtdicke für die funktionalisierten Membranen (P1, P2, P3, P6) jeweils nach der ersten und zweiten Polymerisation.

Membran	Erste Polymerisation		Zweite Polymerisation	
	10 Tage		10 Tage	
	Funktionalisierungs-grad DG _{spez} (µg/cm ²)	Trockene Schichtdicke l _{gr} (nm)	Funktionalisierungs-grad DG _{spez} (µg/cm ²)	Trockene Schichtdicke l _{gr} (nm)
P1	9,3	85,1	2,6	23,6
P2	10,8	98,1	4,4	40,2
P3	12,7	116,0	3,4	31,2
P6	11,8	107,1	3,4	31,0

Aus der Tabelle 5.15. ist zu entnehmen, dass die Funktionalisierungsgrade für die zweite Polymerisation deutlich niedriger sind als die für die erste Polymerisation. Die DG-Werte für die Membran P1 stellen eine deutliche Abweichung von den Werten der Membranen P2, P3, P6 dar.

Die Unterschiede können von der unterschiedlichen Aminogruppenkonzentration an der Membranoberfläche hervorgerufen worden sein. Aus jeder Aminierungsreihe wurden 3-4 Membranen ausgewählt und für die Carboxylgruppen- bzw. Aminogruppenbestimmung eingesetzt. Die Werte in der Abbildung 5.18 sind somit Orientierungswerte.

Aus den experimentellen Ergebnissen in Kapitel 5.4 wurde die innere Oberfläche einer Pore für die PET 1000 Membran berechnet: $A_{i, \text{Pore}} = 1,22 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$. Für die vorfunktionalisierte Basismembran wurde eine Aminogruppendichte von 800 pmol/cm^2 bzw. $\sim 4,8 \text{ Aminogruppen/nm}^2$ ermittelt (siehe Kap. 5.5.1). Für eine einzelne Pore beträgt die berechnete Dichte für die Aminogruppen $5,8 \cdot 10^8$ Aminogruppen/Pore. Diese Werte sprechen für eine Wahrscheinlichkeit, dass jede 5. Aminogruppe eine Polymerisation eingegangen wurde.

Für die erste Polymerisation liegt der mittlere Funktionalisierungsgrad bei $\sim 11,2 \mu\text{g/cm}^2$, umgerechnet entsprechend einer Molmasse von $6 \cdot 10^4 \text{ g/mol}$ (siehe Tab. 5.10) für das Poly- ϵ -N-Benzylloxycarbonyl-L-Lysin resultiert eine Polymerdichte von 186 pmol/cm^2 , bzw. $227 \cdot 10^{-6} \text{ pmol/Pore}$. Für jede Wiederholungseinheit korrespondiert eine freie Aminogruppe, dementsprechend $227 \cdot 10^{-6} \text{ pmol Aminogruppe/Pore}$ bzw. $13,7 \cdot 10^{19} \text{ Aminogruppe/Pore}$. Die Aminogruppendichte in einer Pore ist viel größer nach der ersten Polymerisation im Vergleich zur vorfunktionalisierten Membran, trotzdem wurde weniger Polymer gepfropft (max. Funktionalisierungsgrad von $4,4 \mu\text{g/cm}^2$, siehe Tab. 5.15). Diese Ergebnisse sprechen für eine Hinderung der Initiierung durch die seitlichen Aminogruppen.

Unmittelbar nach jedem Behandlungsschritt wurde die Permeabilität der Membran mit Reinstwasser bzw. mit Lösungen pH 10 nach den beiden Entschutzungen gemessen. Die Ergebnissen sind in der Abbildung 5.29 dargestellt.

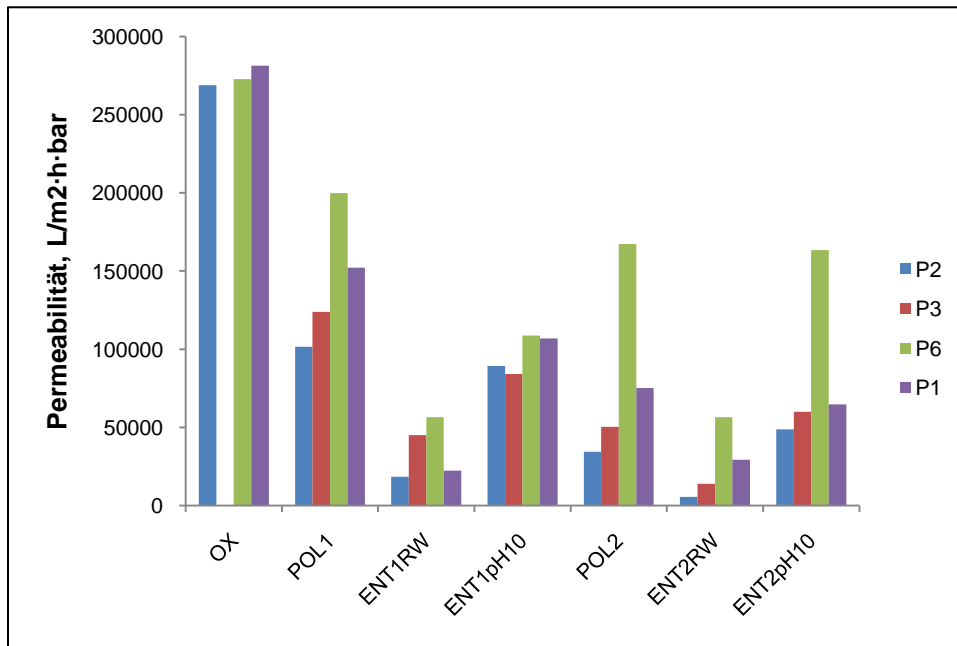


Abb. 5.29. Permeabilitäten der PET 1000 Membranen gemessen jeweils nach unterschiedlichen Behandlungsschritten.

Allgemein nimmt die Permeabilität der untersuchten Membranen nach der ersten Polymerisation ab. Nach der Entschutzung sind die Schalteffekte nachweisbar, die Permeabilität für Lösungen pH 10 sind höher als die Permeabilitäten für Reinstwasser. Nach der zweiten Polymerisation waren die Permeabilitäten kleiner als nach der ersten Polymerisation aber keine deutliche Verringerung konnte festgestellt werden. Diese Effekte können mit der geringen Änderung der Porengröße erklärt werden. Kleinere Schalteffekte könnten auch nach der Entschutzung nach der zweiten Polymerisation beobachtet werden.

Analog den Berechnungen in Kapitel 5.7.1 wurde die hydrodynamische Schichtdicke für die PET 1000 Membranen nach der ersten Entschutzung berechnet (aus den mit dem PMI gemessenen Porendurchmesser und die hydrodynamischen Porendurchmesser aus der Permeabilitätsmessungen) (siehe Tab. 5.16).

Tab. 5.16. . Porendurchmesser und die effektive hydrodynamische Schichtdicke bei den Messungen mit Reinstwasser und Lösung pH 10 Poly-L-Lysin funktionalisierte PET 1000 Membranen nach erster Entschutzung.

Membran	Hydrodynamische Porendurchmesser, $l_{h,eff}$ (nm)	
	Reinstwasser	pH 10
P1	350	112
P2	374	145
P3	254	154
P6	218	109

Für die ersten zwei Membranen sind die Unterschiede der hydrodynamischen Schichtdicken des gepfropften Polymers größer als für die beiden letzten Membranen. Auch für die Ermittlung der Porendurchmesser für die PET 1000 nm Membranen wurden Stichproben untersucht und die in dem Versuch untersuchten Membranen im ungepfropften Zustand können unterschiedliche Porendurchmesser gehabt haben.

Mit Hilfe der Haggen-Poseuille Gleichung wurde es möglich aus der Permeabilitätsmessungen die Porendurchmesser zu berechnen. Zum Vergleich der Werte wurden die Porendurchmesser der Membranen nach der jeweils ersten und zweiten Funktionalisierung mit der Porengrößenverteilungsanalyse (PMI) untersucht. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 5.30.a und 5.30.b dargestellt.

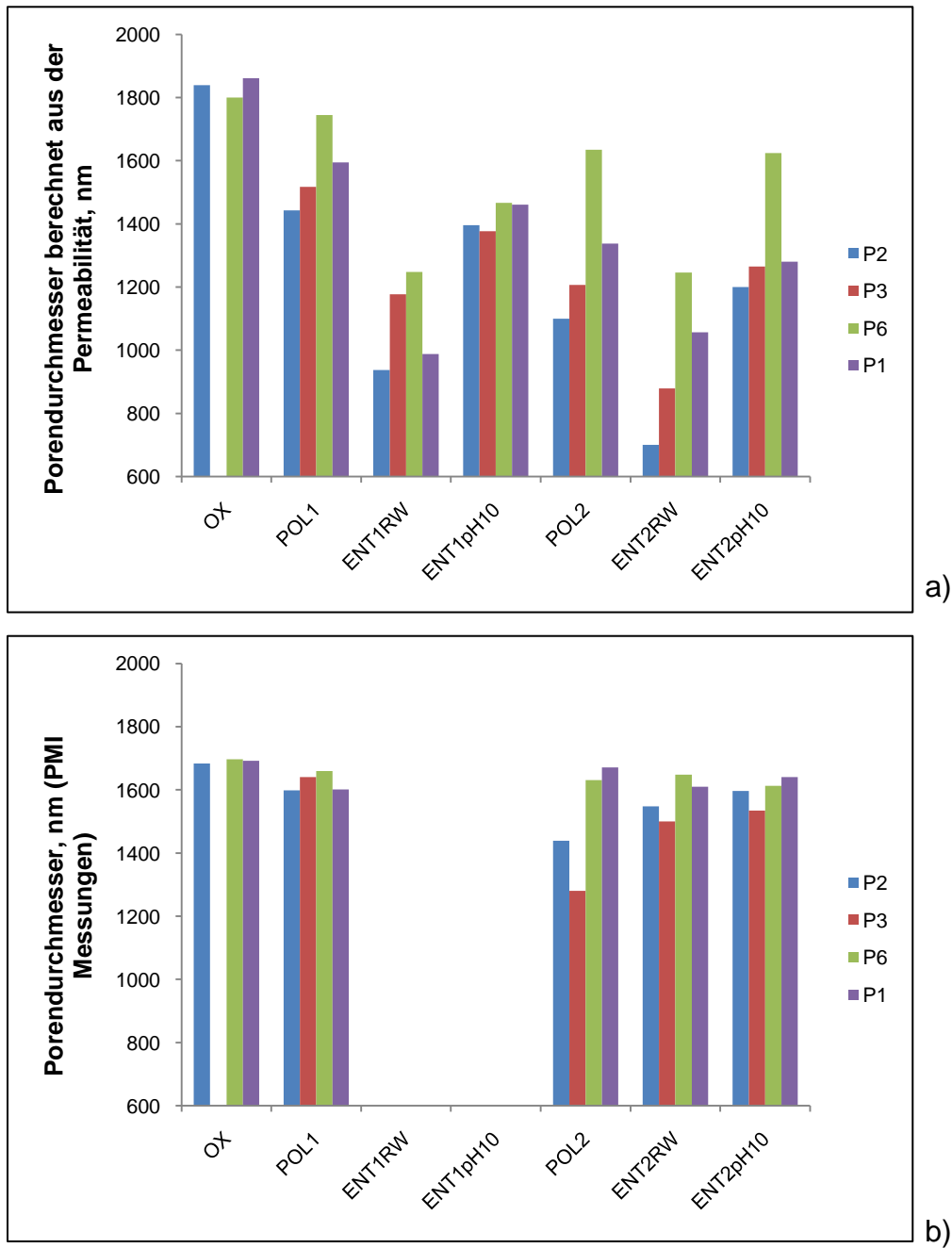


Abb. 5.30. Porendurchmesser der PET 1000 Membranen jeweils nach unterschiedlichen Behandlungsschritten: (a) Berechnete Werte aus der Haggen-Poseuille Gleichung; (b) PMI Messungen.

In der Abbildung 5.30 wurden die Porendurchmesser, die durch Permeabilitätsmessungen bestimmt worden sind mit den mittels PMI gemessenen Porendurchmessern verglichen. Es sollte es angemerkt werden, dass bei den PMI-Messungen die getrockneten Membranen gemessen worden sind und das Polymer

im gequollenen Zustand vorliegt, daher sind nur in einzelnen Fällen bei den PMI-Messungen kleinere Änderungen zu beobachten.

Fazit: Die Ergebnisse der Permeabilitätsmessungen sprechen allgemein für einen Erfolg der zweiten Pfropfung. Die berechnete Aminogruppendichte deutet auf eine Pfropfung im bürstenförmigen Regim hin. Der kleineren Funktionalisierungsgrad der in dem zweiten Polymerisationsverfahren erreicht wurde, könnte bedeuten, dass nicht alle freien Aminogruppen in der Lage waren eine Polymerisation zu initiieren. Die Polymerketten in der Polymerschicht behindern sich gegenseitig, eine Initiierung durch die seitlichen freien Aminogruppen ist erschwert. Die geringere Änderung der Porengröße nach der zweiten Polymerisation spricht für eine schwache Verzweigung, die Ketten wachsen trotzdem ins Innere rein und die Strukturen werden verdichtet. Das entspricht eine geringe Effektivität für die zweite Polymerisation (Verzweigung). Sowohl nach der ersten als auch nach der zweiten Entschutzung konnten die Effekte des pH-Wertes (Reinst Wasser und pH=10) nachgewiesen werden.

6 Schlussfolgerungen und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit sollten einerseits Polylysin Homopolymere im Hinblick auf den Einsatz als biologisch abbaubare Flockungshilfsmittel in Fest-Flüssig Trennungsprozessen synthetisiert werden. Andererseits sollte die Pfropfung des Polylysins durch die aminintiierte Ringöffnungspolymerisation des ϵ -N-Benzoyloxycarbonyl-L-Lysin-N-Carbonsäureanhydrids und die Stimuli-Responsivität des gepfropften Polymers untersucht werden.

Die Einflüsse des angewendeten Lösungsmittels, des Initiator und das Verhältnis Monomer zu Initiator auf die erreichte Molmasse für das Polylysin wurden zur Optimierung der Synthesebedingungen untersucht. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass für die Synthese von Polymeren mit höheren Molmassen das System aus Dioxan und Triethylamin als Initiator am besten geeignet ist. Die Benzyloxycarbonyl Schutzgruppe wurde über die Acydolyse erfolgreich abgespalten. Dieser Syntheseweg ist aussichtsreich und sinnvoll für weitere Untersuchungen in der Hinsicht auf die Massenproduktion. Es stellt sich noch die Frage, welche Voraussetzungen erfüllt werden müssen für den Einsatz von Triphosgen in größeren Massen bei der Monomersynthese.

Durch den Einsatz, von dem in dieser Arbeit synthetisierten Poly-L-Lysin, als Flockungshilfsmittel für die Klärung von Tonerdesuspensionen wurden gute Ergebnisse erzielt. Eine Resttrübung unter 1 FNU wurde schon bei einer Zugabe von 0,4 mg/L Polymer erreicht.

Für den Einsatz in der Schlammbehandlung, bzw. zur Verbesserung der Absetzbarkeit des Belebtschlammes hat das Poly-L-Lysin gute Eigenschaften gezeigt, eine prozentuale Abnahme von ~40% für den Schlammvolumenindex und den CST Wert wurden bei einer Zugabe von 5 mg/l Polymer und einer Konditionierung von 180 Minuten erreicht. Die Werte für das Poly-Lysin lagen zwischen den Werten der beiden kommerziellen Polyacrylamide die zum Vergleich untersucht worden sind.

Auch für die Konditionierung zur Verbesserung der Entwässerbarkeit des Faulschlammes hat das Poly-L-Lysin gute Wirkungen gezeigt.

Was die Filtrierbarkeit betrifft, zeigte das Polylysin eine bessere Wirkung als die anderen beiden Polyacrylamide bei 180 Minuten Konditionierzeit.

Die Ergebnisse des Abbau-Tests zeigten wie erwartet eine höhere Wahrscheinlichkeit für einen biologischen Abbau von Poly-L-Lysin. Zur Absicherung der biologischen Abbaubarkeit sollten auch andere Abbauprozesse in Betracht genommen werden.

Durch Pfropfung von Poly- ϵ -N-Benzoyloxycarbonyl-L-Lysin auf der PET-Membranoberfläche via „Grafting-from“ Ringöffnungspolymerisation wurden die PET-Membranen erfolgreich modifiziert. Bei dem Vergleich der Oberflächenfunktionalisierung von PET-Membranen via ATRP und Ringöffnungspolymerisation tauchen Ähnlichkeiten im Hinblick auf die Reaktionskontrolle und der erreichten Schichtdicken des gepfropften Polymers auf, obwohl die Methoden unterschiedlich sind. Die Abspaltung der Benzoyloxycarbonyl-Schutzgruppe durch Acidolyse ist ohne Schädigung des Membranmaterials trotz harte Reaktionsbedingungen gelungen. Die Messungen der Permeabilitäten mit Lösungen unterschiedlicher pH-Werte und mit Salzlösungen unterschiedlicher Konzentration haben die Schaltbarkeit des gepfropften Poly-L-Lysins nachgewiesen. Die Poren können durch einen externen Stimulus (pH-Änderung oder Anionen) geöffnet und geschlossen werden. Die Porenöffnung bzw. Porenschließung könnte einer Änderung der Konformation des gepfropften Polymers zugeordnet werden. Die bewiesene Schaltbarkeit des Poly-L-Lysins kann eine Perspektive für die Entwicklung von Nanoventilen und Systemen die in die chirale oder adsorbtive Trennung eingesetzt werden können öffnen, oder zur Untersuchung der auftretenden Effekte im Nanometerbereich dienen.

In dem letzten Abschnitt dieser Arbeit wurde die Möglichkeit der Reinitiiierung der „Grafting-from“ Reaktion durch die geschützten Polylysine-Aminogruppen an der Membranoberfläche untersucht.

Die Effektivität der zweiten Pfropfung war sehr gering. Die Ergebnisse der Permeabilitätsmessungen sprachen für eine sehr leichte Verzweigung. Durch die Berechnung der Aminogruppendichte wurde gezeigt, dass die Pfropfung in das bürstenförmige Regime war. Es wurde ein sehr kleiner Funktionalisierungsgrad in dem zweiten Polymerisationsabschnitt erreicht. Es bedeutet, dass nicht alle Aminogruppen eine Polymerisation initiieren konnten, sehr wahrscheinlich ist eine schwache Verzweigung durch das Wachsen der Ketten ins Innere und somit eine

Verdickung der Polymerstrukturen ohne deutliche Porengrößenänderung aufgetreten. Trotzdem konnten kleinere Effekte, die durch pH-Änderungen hervorgerufen worden sind nach der zweiten Entschutzung nachgewiesen werden (Permeabilitätsmessungen mit Reinstwasser und bei pH=10). Es besteht aber die Möglichkeit der Pfropfung von Blockcopolymeren mit unterschiedlichen Schalteffekten, vorausgesetzt eine niedrigere Aminogruppendichte vor der Anbringung des zweiten Blockes liegt vor.

7 Literaturverzeichnis

- [1] S. Schwarz, W. Jaeger, G. Petzold, S. Bratskaya, T. Heinze, T. Liebert, O. Krentz, W. M. Kulicke, B. R. Paulke, *Chemie Ingenieur Technik*, **2006**, 8, 1093.
- [2] C. Geismann, M. Ulbricht, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2005**, 206, 268.
- [3] C. Geismann, A. Yaroshchuk, M. Ulbricht, *Langmuir*, **2007**, 23, 76.
- [4] Y. Wang, Y. C. Chang, *Langmuir*, **2002**, 18, 9859.
- [5] Y. Wang, Y. C. Chang, *Macromolecules*, **2003**, 36, 6511.
- [6] N. H. Lee, C. W. Frank, *Polymer*, **2002**, 43, 6255.
- [7] Z. Liu, Z. Xu, M. Ulbricht, *Chinese Journal of Polymer Science*, **2006**, 24, 529.
- [8] M. Jekel, *Flockung, Sedimentation und Flotation*, in Flockung in der Wasseraufbereitung, Symposium des DVGW-Arbeitskreises "Flockung", DVGW Schriftenreihe Wasser, Karlsruhe, **1984**.
- [9] M. A. Yukselen, J. Gregory, *Water Science and Technology: Watter Supply*, **2002**, 2 (5-6), 95.
- [10] B. Heinzmann, *Einsatz organischer Polymere in der Abwasserbehandlung*, in Abwasserfällung und Flockung, Tagungsband der 12. Karlsruher Flockungstage, Oldenburg Verlag, München, **1998**.
- [11] J. Thomas, *Membranbioreaktor*, VDM Dr. Müller Verlag, Saarbrücken, **2008**.
- [12] J. Koppes, S.-H. Yoon, J. Collins, B. Dave, *2nd IWA National Young Water Professionals Conference*, **2007**, 67.
- [13] *DWA Fachausschuss AK-2, Vol. 52*, in KA-Abwasser, Abfall, S. 68, **2005**.
- [14] R. P. Singh, G. P. Karmakar, S. K. Rath, N. C. Karmakar, S. R. Pandey, T. Tripathy, J. Panda, K. Kanan, S. K. Jain, N. T. Lan, *Polymer Engineering and Science*, **2000**, 40, 46.
- [15] B. A. Bolto, J. Gregory, *Water Research*, **2007**, 41, 2301.
- [16] H. L. Han, F. W. Sosulski, *Starch/Staerke*, **1998**, 50, 487.
- [17] H. Hahn, *Entstabilisierung und Agglomerationsvorgänge*, in Flockung in der Wasseraufbereitung, Symposium des DVGW-Arbeitskreises "Flockung" DVGW-Schriftenreihe Wasser, Karlsruhe, **1984**.
- [18] B. A. Bolto, *Progress in Polymer Science*, **1995**, 20, 987.
- [19] *Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung - DüMV)*, **2003**.
- [20] H. Ratnaweera, E. Selmer-Olsen, *Dairy Wastewater Treatment by Coagulation with Chitosan*, in *Chemical Water and Wastewater Treatment IV*, in Proc. 7th Gothenburg Symposium, Springer-Verlag, Berlin, **1996**.
- [21] J. Roussy, M. V. Vooren, E. Guibal, *Journal of Dispersion Science and Technology*, **2004**, 25 (5), 663.
- [22] M. R. Kweon, P. R. Bhirud, F. W. Sosulski, *Starch / Staerke*, **1997**, 49, 59.
- [23] M. R. Kweon, P. R. Bhirud, F. W. Sosulski, *Starch / Staerke*, **1996**, 48, 214.
- [24] A. Nagai, D. Sato, J. Ishikawa, B. Ochiai, H. Kudo, T. Endo, *Macromolecules*, **2004**, 37, 2332.
- [25] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **1997**.

- [26] J. Houben, T. Weyl, E. Müller, *Methoden der organischen Chemie*, 4. völlig überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1970**.
- [27] N. Tadamasu, A. Daisuke, N. Kensuke, C. Yoshiki, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2007**, 45, 543.
- [28] H. Leuchs, *Chemische Berichte*, **1906**, 39, 857.
- [29] W. H. Daly, D. S. Poche, *Tetrahedron Letters*, **1988**, 29, 5859.
- [30] E. Katchalski, I. Grossfeld, M. Frankel, *Journal of the American Chemical Society*, **1948**, 70, 2094.
- [31] R. R. Becker, M. A. Stahmann, *Journal of the American Chemical Society*, **1952**, 74, 38.
- [32] M. Oyra, R. Katakai, H. Makai, *Chemistry Letters*, **1973**, 1143.
- [33] D. S. Poche, M. J. Moore, J. L. Bowles, *Synthetic Communications*, **1999**, 29, 843.
- [34] J. R. Hernandez, H. A. Klok, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2003**, 41, 1167.
- [35] H. A. Klok, J. R. Hernandez, M. Gatti, *Polymer Preprints*, **2002**, 43, 781.
- [36] H. A. Klok, J. R. Hernandez, S. Becker, K. Müllen, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2001**, 39, 1572.
- [37] G. D. Fasman, M. Idelson, *Journal of the American Chemical Society*, **1961**, 83, 709.
- [38] W. N. E. van Dijk-Wolthuis, L. van de Water, P. van de Wetering, M. J. Van Steenberghe, J. K.-van de Bosch, W. J. W. Schuyl, W. E. Hennink, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **1997**, 198, 3893.
- [39] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, S. Pispas, M. Pitsikalis, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2000**, 38, 3211.
- [40] H. R. Kricheldorf, *α -Amino Acid N-Carboxyanhydrides and related Heterocycles*, Springer Verlag, Berlin, **1987**.
- [41] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, 3. überarbeitete und erweiterte Auflage, Birkhäuser Verlag, Basel, **2003**.
- [42] M. Otto, *Analytische Chemie*, 2. überarbeitete Auflage, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2000**.
- [43] M. G. J. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymere*, Vieweg Verlag, Braunschweig, **1997**.
- [44] <http://www.chemgapedia.de/vsengine/popup/vsc/de/glossar/v/vi/viskosimetrie.glos.html>.
- [45] K. Luckert, *Handbuch der mechanischen Fest-Flüssig-Trennung*, 1. Auflage, Vulkan Verlag, Essen, **2004**.
- [46] *Laborversuche mit Praestol-Flockungshilfsmittel*, Ashland Deutschland GmbH, **2006**.
- [47] *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung*, Physikalische, chemische, biologische und bakteriologische Verfahren, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, **2007**.
- [48] *Charakterisierung von Schlämmen-Filtrationseigenschaften - Teil 1: Bestimmung der kapillaren Fließzeit*, DIN EN 14701-1, **2006**.
- [49] *Wasserbeschaffenheit-Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium- Statischer Test*, EN ISO 9888, **1999**.

-
- [50] H. Tabka, C. Seignez, N. Adler, C. Pulgarin, P. Peringer, *Biotechnology Techniques*, **1993**, 7 (3), 217.
- [51] S. Gartiser, *gwf- Wasser Abwasser*, **2009**, 150, 9, 700.
- [52] Y. Ito, Y. S. Park, Y. Imanishi, *Macromolecular Rapid Communications*, **1997**, 18, 221.
- [53] L. Y. Chu, T. Niitsuma, T. Yamaguchi, S. I. Nakao, *AIChE Journal*, **2003**, 49, 896.
- [54] N. I. Shtanko, V. Y. Kabanov, P. Y. Apel, M. Yoshida, A. I. Vilenskii, *Journal of Membrane Science*, **2000**, 179, 155.
- [55] M. Ulbricht, A. Oechel, C. Lehmann, G. Tomaschewski, H. G. Hicke, *Journal of Applied Polymer Science*, **1995**, 55, 1707.
- [56] A. Heise, H. Menzel, *Langmuir*, **1997**, 13, 723.
- [57] C. R. Martin, M. Nishizawa, K. Jirage, M. Kang, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, 105.
- [58] C. Geismann, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, **2007**.
- [59] M. Ulbricht, *Polymer*, **2006**, 47, 2217.
- [60] A. Papra, H. G. Hicke, D. Paul, *Journal of Applied Polymer Science*, **1999**, 74, 1669.
- [61] J. M. Marchand-Brynaret, M. Deldime, I. Dupont, J. L. Dewez, Y. J. Schneider, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1995**, 173, 236.
- [62] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1996**.
- [63] V. B. Ivanov, J. Behnisch, A. Holländer, F. Mehdorn, H. Zimmermann, *Surface and Interface Analysis*, **1996**, 24, 257.
- [64] A. Hernandez, J. I. Calvo, P. Pradanos, F. Tejerina, *Journal of Membrane Science*, **1996**, 112, 1.
- [65] A. Jena, K. Gupta, *Fluid Particle Separation Journal*, **2002**, 4, 227.
- [66] P. Shao, R. Y. M. Huang, X. Feng, W. Anderson, *AIChE Journal*, **2004**, 50, 557.
- [67] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane technology*, 2nd edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1996**.
- [68] D. Möckel, E. Staude, M. Dal-Cin, K. Darcovich, M. Guiver, *Journal of Membrane Science*, **1998**, 145, 211.
- [69] C. Lettmann, D. Möckel, E. Staude, *Journal of Membrane Science*, **1999**, 159, 243.
- [70] A. Yaroshchuk, V. Ribitsch, *Langmuir*, **2002**, 18, 2036.
- [71] K. J. Kim, A. G. Fane, M. Nystrom, A. Pihlajamaki, W. R. Bowen, H. Murkhtar, *Journal of Membrane Science*, **1996**, 116, 149.
- [72] B. W. Erickson, R. B. Merrifield, *Journal of the American Chemical Society*, **1973**, 95, 3750.
- [73] G. Mezö, J. Kajtar, I. Nagy, M. Szekerke, F. Hudecz, *Biopolymers*, **1997**, 42, 719.
- [74] *Viskosimetrie-Messung der kinematischen Viskosität mit dem Ubbelohde Viskosimeter*, DIN 51562, **1999**.
- [75] *Tabelle der Hagenbach-Korrektion für Ubbelohde Viskosimeter*, ISO 3105.
- [76] C. Geismann, *Diplomarbeit*, Universität Duisburg-Essen, **2003**.
- [77] D. He, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, **2008**.

- [78] K. Rodemann, E. Staude, *Journal of Membrane Science*, **1995**, 120, 239.
- [79] I. Kössler, M. Netopilik, G. Schulz, R. Gnauck, *Polymer Bulletin*, **1982**, 7, 597.
- [80] J. Brandrup, *Polymer Handbook*, Wiley Verlag, New York, **1999**.
- [81] T. Aliferis, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, *Biomacromolecules*, **2004**, 5, 1653.
- [82] H. Block, *Poly(gama-benzyl-L-Glutamate) and Other Glutamic Acid Containing Polymers*, Gordon and Breach, New York, **1983**.
- [83] I. Dimitrov, H. Schlaad, *Chemical Communications*, **2003**, 2944.
- [84] M. Kroner, G. Schornick, R. Baur, A. Kud, V. Schwendemann, *Use of polyaspartic acid in washing agents*, **1998**, EP0740696.
- [85] M. Mathieu, A. Friebe, S. Franzka, M. Ulbricht, N. Hartmann, *Langmuir*, **2009**, 25, 12393.
- [86] A. Friebe, M. Ulbricht, *Langmuir*, **2007**, 23, 10316.
- [87] Y. H. M. Chan, R. Schweiss, C. Werner, M. Grunze, *Langmuir*, **2003**, 19, 7380.
- [88] D. Meinhold, R. Schweiss, S. Zschoche, A. Janke, A. Baier, F. Simon, H. Dorschner, C. Werner, *Langmuir*, **2004**, 20, 396.
- [89] R. Zangi, J. B. F. N. Engberts, *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127, 2272.
- [90] H.-D. Jakubke, H. Jeschkeit, *Aminosäuren, Peptide, Proteine*, Verlag Chemie, Weinheim, **1982**.
- [91] P. M. Hardy, G. C. Barrett, *Chemistry and Biochemistry of the Amino Acids*, Chapman and Hall, **1985**.
- [92] M. Fedorov, M. Goodman, S. Schumm, *Chemical Communications*, **2009**, 28, 896.
- [93] M. Fedorov, M. Goodman, S. Schumm, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2007**, 9, 5423.
- [94] http://en.wikipedia.org/wiki/Hofmeister_series.

8 Anhang

8.1 Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung
A	Fläche
A_{Membran}	Äußere Membranfläche
A_{Pore}	Fläche einer Pore
A_{Poren}	Fläche aller Poren
A_{spez}	Spezifische Membranoberfläche
B	Zweiter Virialkoeffizient
c	Konzentration
C	Dritter Virialkoeffizient
C_A	DOC-Konzentration im Testansatz 3h nach Testbeginn
C_B	DOC-Konzentration im Blindwertansatz zum Zeitpunkt der Probenahme
C_{BA}	DOC-Konzentration im Blindwertansatz 3h nach Testbeginn
C_T	DOC-Konzentration im Testansatz zum Zeitpunkt der Probenahme
DG	Funktionalisierungsgrad pro spezifische Membranoberfläche
d_p	Porendurchmesser
D_t	Prozentuale DOC-Abnahme
K_D	Konstante, die für jedes Lösungsmittel und jede Temperatur mittels Kalibrierung mit einer Substanz bekannter Molmasse bestimmt wird
K_L	Leitfähigkeit der Lösung
l_{gr}	Trockene Schichtdicke
L_M	Membrandicke

n_P	Anzahl der Poren
p	Druck
r	Kapillarradius
R	Gaskonstante
r_p	Porenradius
t	Zeit
T	Temperatur
TR	Trockenrückstand
V	Volumen
V_p	Volumen des Permeats bezogen auf eine Pore
γ_{lg}	Grenzflächenenergie Flüssig/Gasförmig der Flüssigkeit
ΔE	Strömungspotential
ΔT	Temperaturdifferenz
Δt	Zeit
ϵ_M	Porosität
ϵ_o	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
ϵ_r	Dielektrizitätskonstante
ζ	Zetapotential
η	Dynamische Viskosität
η_{rel}	Relative Viskosität
η_{sp}	Spezifische Viskosität
θ	Kontaktwinkel der Flüssigkeit
λ	Wellenlänge
π	Osmotischer Druck
ρ, ρ_0	Dichte von Lösung und Lösungsmittel

ρ_p Porendichte

8.2 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
DMF	N,N-Dimethylformamid
DP	Polymerisationsgrad
GPC	Gelpermeationschromatographie
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Massenmittel der Molmasse
NCA	N-Carboxyanhydrid; N-Carbonsäureanhydrid
ROP	Ringöffnungspolymerisation
FM	Flockungsmittel
FHM	Flockungshilfsmittel
SVI	Schlammvolumen-Index
TR	Trockenrückstand
CST	Capillary suction Time; Kapillare Fließzeit
DOC	Dissolved Organic Carbon; Gelöster organischer Kohlenstoff
PET	Polyethylenterephthalat
PLLys	Poly-L-Lysin
PZL	Poly- ϵ -N-benzyloxycarbonyl-L-Lysin
HA	Heptylamin
TEA	Triethylamin
ZLLys	ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin
Z-Lys-NCA	ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin-N-Carboxyanhydrid
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
REM	Rasterelektronmikroskopie

8.3 Liste der verwendeten Chemikalien

1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropen (Galwick)	Porous Materials, Inc.
1,4-Dioxan, wasserfrei	Sigma-Aldrich
1-Hydroxybenzotriazol, 98%	Acros Organics
Aluminiumsulfat-18-Hydrat	Sigma-Aldrich
Ammoniumchlorid, zur Analyse	Merck
Benzil, zur Synthese	Merck
Benzol, p.a.	Acros Organics
Calciumchlorid, zur Analyse	Merck
Celite 503	Merck
Chlorameisensäurebenzylester, $\geq 95\%$	Fluka
Diethylether, p.a.	Merck
Dikaliumhydrogenphosphat, zur Analyse	Merck
Dinatrium-Ethylendiamin-Tetraessigsäure, konz. für 1L, 0,1M Standardlösung	Fluka
Dinatriumhydrogenphosphat-Dihydrat, zur Analyse	Merck
Eisen-III-Chlorid-Hexahydrat, zur Analyse	Merck
Essigsäureethylester, wasserfrei	Sigma-Aldrich
Ethanol p.a.	AppliChem
Ethylendiamin, zur Synthese	Merck
Heptylamin, puriss	Fluka
Hydrobromidlösung in Essigsäure, 33%	Sigma-Aldrich
Kaliumchlorid, zur Analyse	Merck
Kaliumdihydrogenphosphat, zur Analyse	Merck
Kaliumhydrogencarbonat, p.a.	Merck

Kaliumpermanganat p.a. $\geq 99,0\%$	Fluka
Kupfer (II)-Carbonat, puriss, 54-57% Cu	Sigma-Aldrich
L-Lysin Hydrochlorid, zur Synthese	Merck
Magnesiumsulfat-hydrat	Fluka
Magnesiumsulfat Heptahydrat, zur Analyse	Merck
Methanol, p.a.	AppliChem
N,N-Dimethylformamid, zur Synthese	Merck
Natriumchlorid 99,9%	Merck
Natriumhydrogencarbonat, p.a.	Sigma-Aldrich
Natriumhydroxid 99%	Roth
Natriumperchlorat, 98%	Acros Organics
n-Hexan, reinst.	Merck
N-N'-Diisopropylcarbodiimid, 99%	Fluka
Orange II	Acros Organics
Palladium/Aktivkohle, 10%	Merck
Polyethylenglykol 400	Merck
Quecksilberchlorid, zur Analyse	Merck
Salzsäure rauchend 37% p.a.	AppliChem
Schwefelsäure zur Analyse, 95-97%	J. T. Baker
Thioninacetat	Acros Organics
Tonerde Pulver	Stockhausen
Triethylamin, zur Synthese	Merck
Trifluoressigsäure, 99%	Prolabo
Triphosgene, purum $\geq 99\%$	Aldrich

8.4 Charakterisierung der Syntheseprodukte

ZLLys: ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin

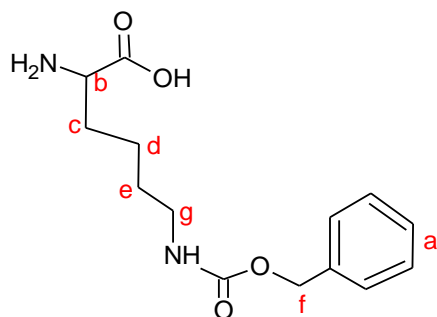


Abb. 8.1. ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin.

Elementaranalyse berechnet für $C_{14}H_{20}O_4N_2$ (%): C, 60; H, 7,14; N, 10; gefunden: C, 59,35; H, 6,95; N, 9,87

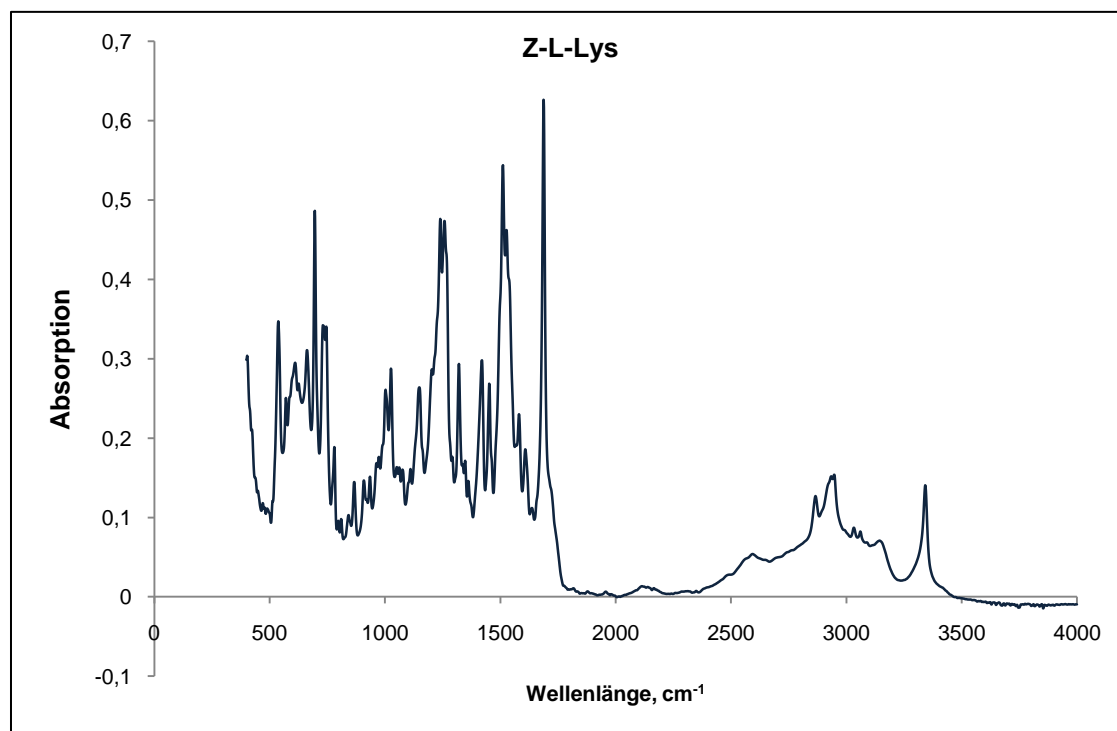


Abb. 8.2. IR-Spektrum des ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin.

IR (ATR, Fest) (cm^{-1}): 3342 (ν NH_2); ~3345 (s; NH/OH); 2947 (ν_{as} - CH_2); ~1689 (s, $C=O$ Benzyloxycarbonyl); 1606 ($-CH_2$ Ring-Substituent); 1509 ($\nu + \delta$ C_6H_5 Ring); 1270 (δ - CH_2); 1151 (ν $C-N$); 780 (δ - NH); 696 ($=CH-$).

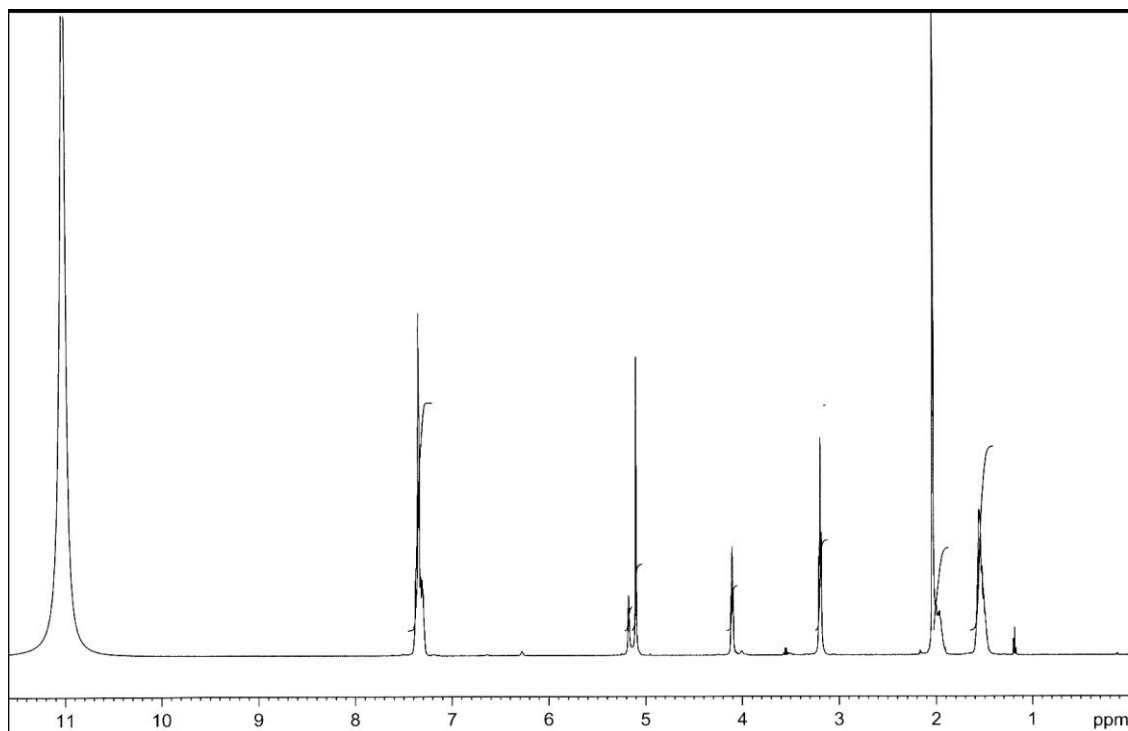


Abb. 8.3. ^1H NMR Spektrum des ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin.

^1H NMR (500 MHz, Essigsäure-deutert): δ (ppm)= 7,42 (m, Ha, 5H); 5,1 (s, Hf, 2H); 4,1 (t, Hb, 1H), 3,2 (t, Hg, 2H); 1,95-2,1 (m, Hc, 2H); 1,4-1,56 (m, Hd,e, 4H).

^1H NMR (500 MHz, $\text{D}_4\text{-CH}_3\text{-COOH}$)

Z-Lys-NCA : ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin-N-Carbonsäureanhydrid

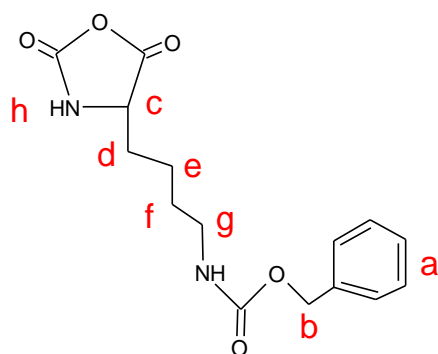


Abb. 8.4. ϵ -N-benzyloxycarbonyl-L-Lysin-N-Carbonsäureanhydrid

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$ (%): C, 58,82; H, 5,88; N, 9,15;
gefunden: C, 58,89; H, 5,93; N, 9,18

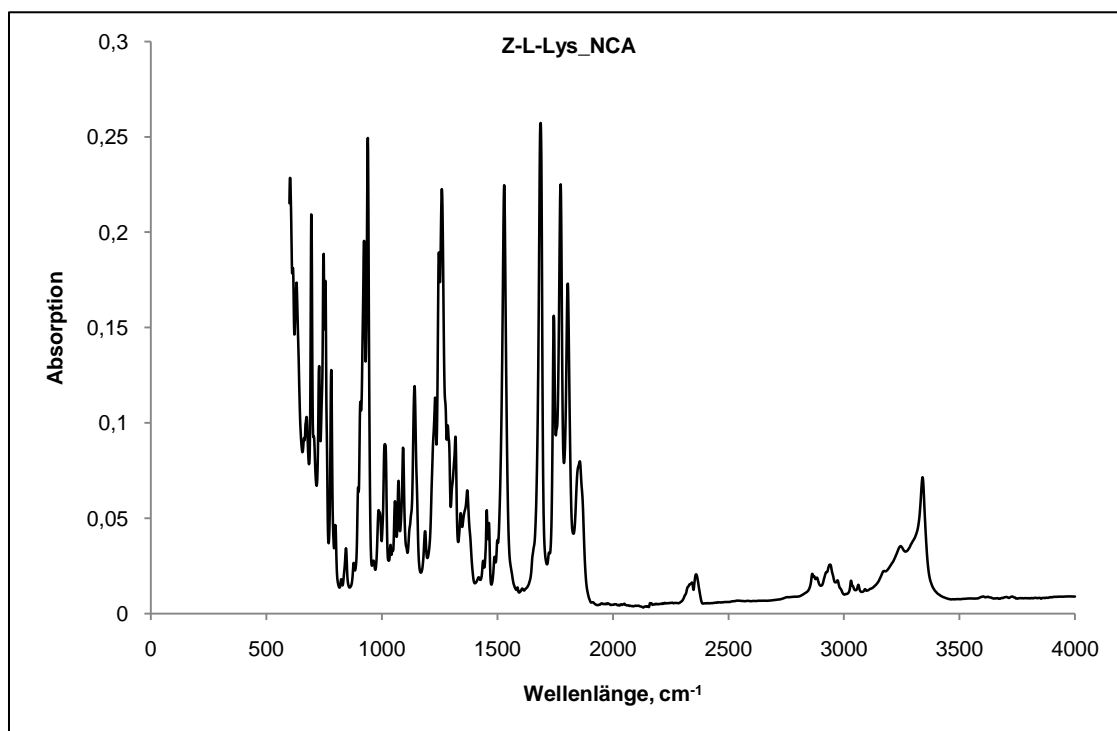


Abb. 8.5. IR-Spektrum des ϵ -N-benzyloxycarbonyl-L-Lysin-N-Carbonsäureanhydrid.

IR (ATR, Fest) (cm^{-1}): ~3342 (s; NH/OH); 1870 (O-C=O); 1857/1837/1803 (α C=O in NCA Ring); 1774 (s, C=O aus N-C=O in NCA); 1689 (s, C=O aus Benzyloxycarbonyl); 1500 (C_6H_5); 1270 (δ -CH₂); 939 (γ C-O Einfachbindung); 780 (δ -NH); 696 (=CH-);

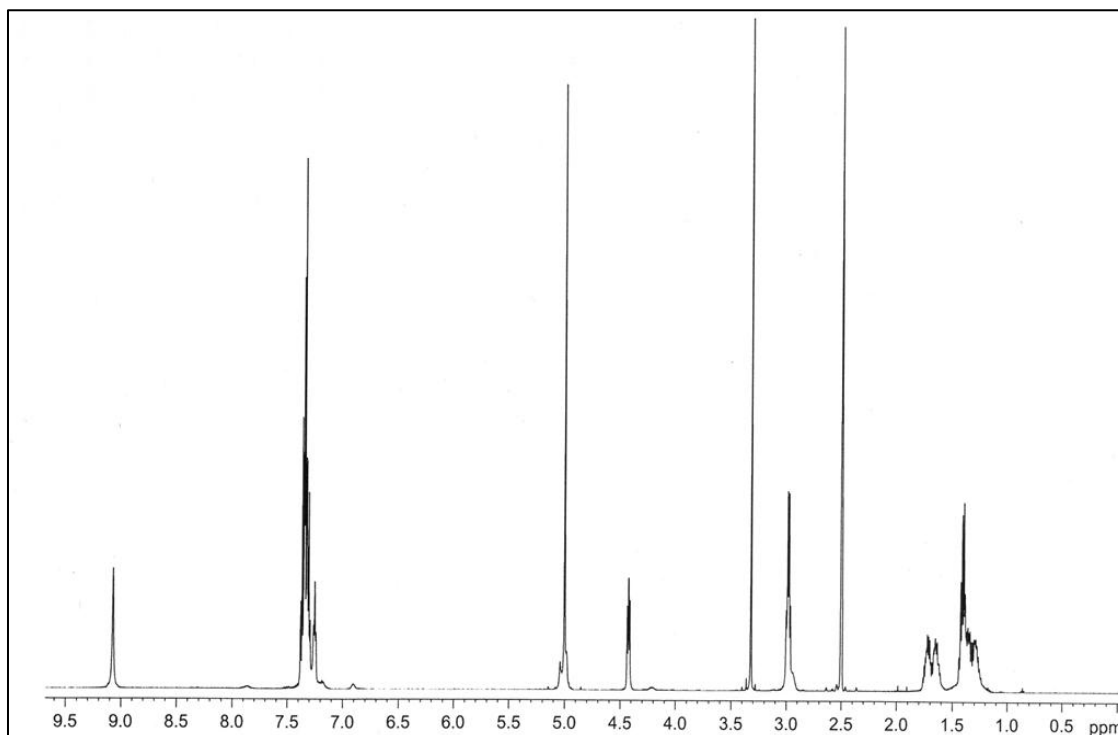


Abb. 8.6. ^1H NMR Spektrum des ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin-N-Carbonsäureanhydrid.

^1H NMR (500 MHz, DMSO): δ (ppm)= 7,4-7,26 (m, H^a , 5H); 7,12 (s, H^h , 1H); 4,99-5,1 (H^b , 2H); 4,3 (t, H^c , 1H), 3,1 (t, H^g , 2H); 1,95-2,1 (m, H^d , 2H); 1,3-1,5 (m, $\text{H}^{e,f}$, 4H).

PZLys (TEA)

Elementaranalyse berechnet für $C_{14n+7}H_{18n+16}O_{3n+2}N_{2n+1}$ ($n=20$) (%): C, 64,32; H, 7,03; N, 10,72; gefunden: C, 62,86; H, 6,84; N, 10,3

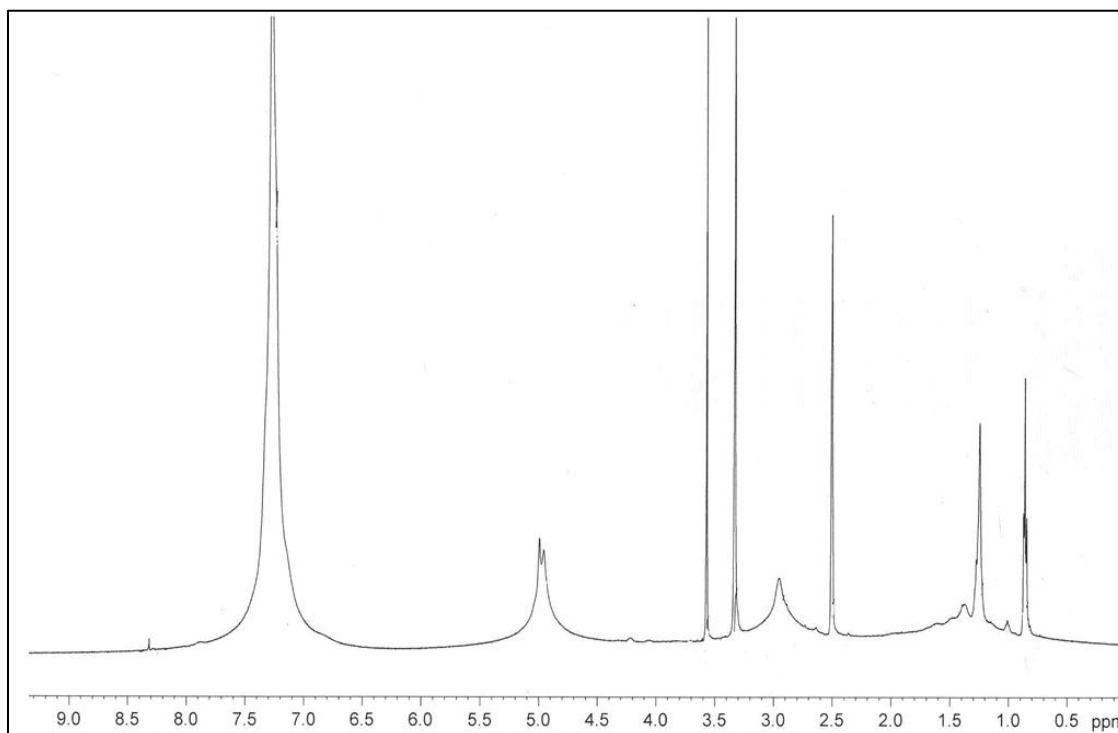


Abb. 8.7. ^1H NMR Spektrum des Poly- ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin.

^1H NMR (500 MHz, DMSO): δ (ppm)= 7,2t (m, H^f); 4,99 (s, H^e); 3,6 (s, H^a), 2,95 (t, H^d); 1,25 (m, H^b); 0,85 (m, H^c)

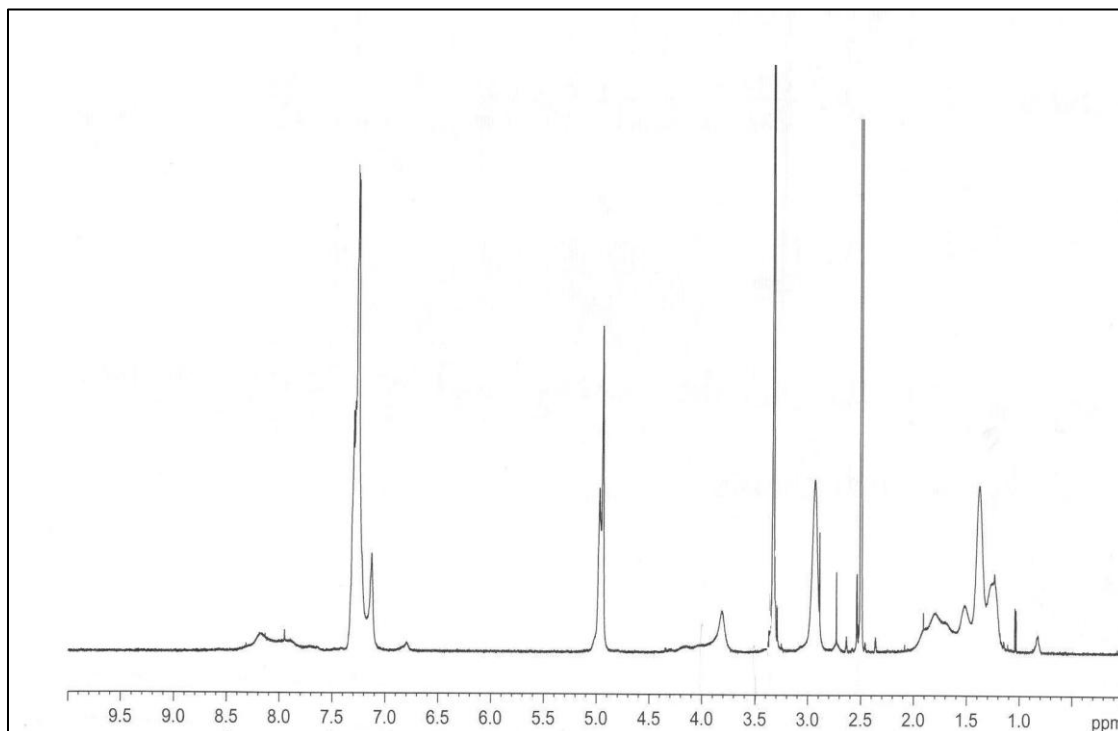
Versuch zur Entfernung der Benzyloxycarbonylgruppe über Hydrierung.

Abb. 8.8. ^1H NMR Spektrum des Produktes nach der Hydrierung. (Poly- α -N-n-Heptylamin- ϵ -N-Benzyloxycarbonyl-L-Lysin).

^1H NMR (500 MHz, DMSO): δ (ppm)= 7,3 (m, H^f); 4,9 (d, H^e); 3,3-4,1 (H^{a+b+c}), 2,95 (t, H^d); 0,85 (m, H^g).

PLLysHCl: Poly-L-Lysin-Hydrochlorid

Elementaranalyse berechnet für $C_6H_{13}ON_2Cl$ (%): C, 43,76; H, 7,9; N, 17,02; Cl, 21,58; gefunden: C, 39,5; H, 7,65; N, 16,15; Cl, 25,65.

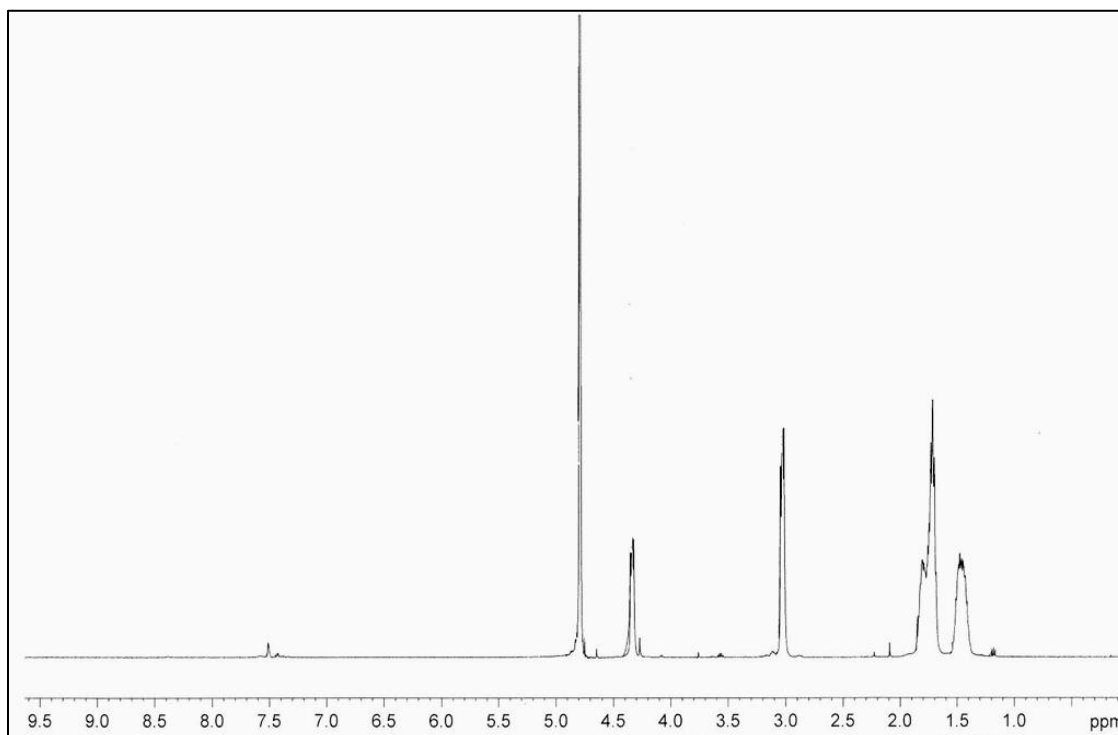


Abb. 8.9. 1H NMR Spektrum des Poly-L-Lysin.

1H NMR (500 MHz, D_2O): δ (ppm)= 4,32 (t, H^a); 3,08 (t, H^d), 1,7 (m, H^b); 1,46 (m, H^c).

8.5 Ergebnisse der SVI Messungen für Belebtschlamm

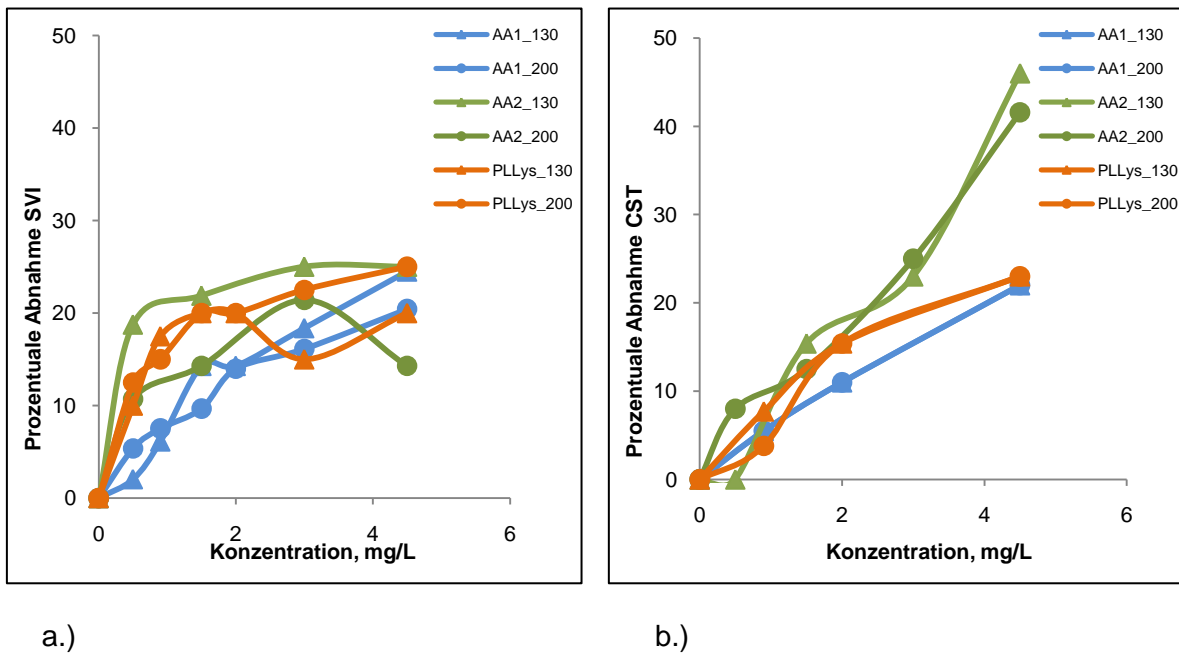


Abb. 8.10. Veränderung des Schlammvolumenindex (a) und CST-Wertes (b) mit der Konzentration des zugegebenen FHM (PLLys, AA1, AA2) bei 30 Sekunden Konditionierungszeit und 130 und 200 Umdrehungen pro Minute Rührgeschwindigkeit.

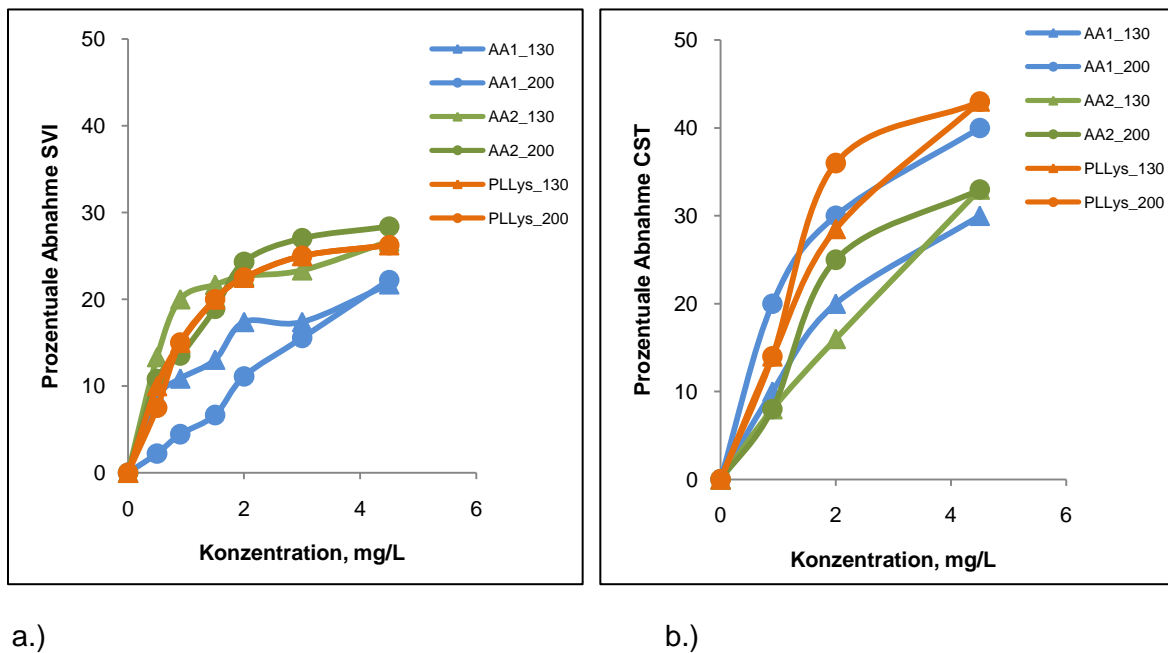
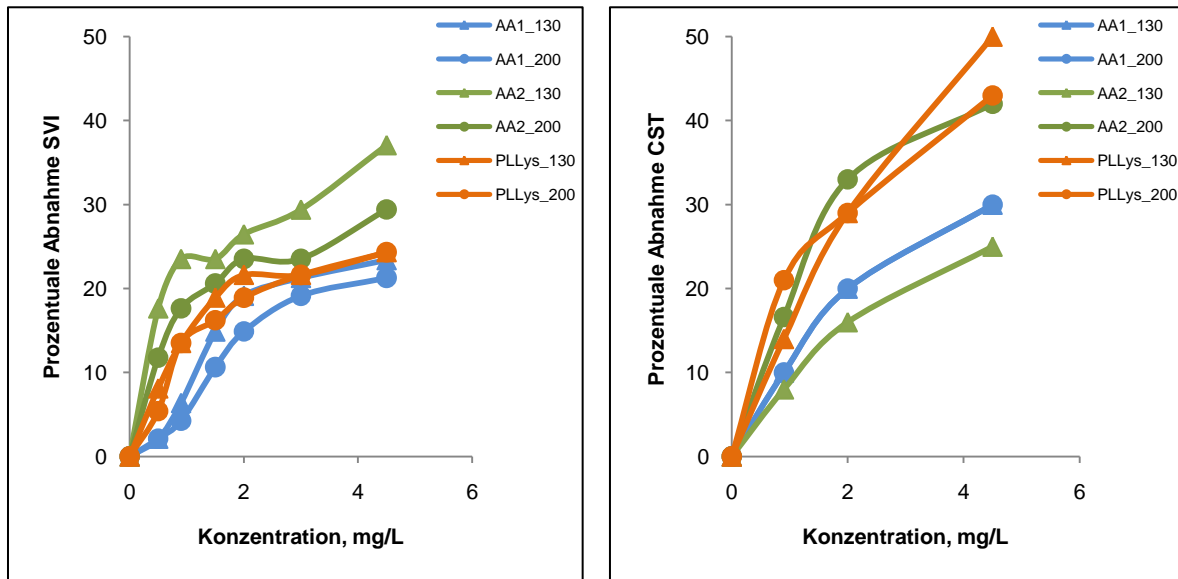


Abb. 8.11. Veränderung des Schlammvolumenindex (a) und CST-Wertes (b) mit der Konzentration des zugegebenen FHM (PLLys, AA1, AA2) bei 120 Sekunden Konditionierungszeit und 130 und 200 Umdrehungen pro Minute Rührgeschwindigkeit



a.)

b.)

Abb. 8.12. Veränderung des Schlammvolumenindex (a) und des CST-Wertes (b) mit der Konzentration des zugegebenen FHM (PLLys, AA1, AA2) bei 180 Sekunde Konditionierungszeit und 130 und 200 Umdrehungen pro Minute Rührgeschwindigkeit

9 Lebenslauf mit Publikationsliste

Persönliche Daten

Monica Florina Sallai (geb. Belcea)
geboren am 6. November 1975 in Resita, Rumänien
verheiratet
Anschrift: Im Föckingsfeld 2A, 45891 Gelsenkirchen

Ausbildung

- | | |
|------------------|---|
| Seit Januar 2005 | Promotion an der Universität Duisburg-Essen, Fakultät für Chemie – Institut für Technische Chemie II, Arbeitsgruppe Prof. M. Ulbricht,

Anfertigung der vorliegenden Dissertation

<i>„Poly-L-Lysin als bioabbaubares Flockungshilfsmittel und als Baustein für stimul-responsive Porenmembranen“</i> |
| 2000 – 2002 | Masterstudium an der Universität „Politehnica“ von Timisoara, Fakultät für Industrielle Chemie und Umweltingenieurwesen, Rumänien

Abschluss: Master of Engineering |
| 03.02 – 08.02 | Master Thesis <i>„Anwendung eines neuentwickelten Dünnschichtsextraktors für quantitative Bestimmung in der Dünnschichtschromatographie“</i> im Rahmen eines „Socrates-Erasmus“ Stipendium an der Fachhochschule Gelsenkirchen |
| 1995 – 2000 | Universität „Politehnica“ von Timisoara, Fakultät für Industrielle Chemie und Umweltingenieurwesen, Rumänien

Abschluss: Diplom- Ingenieur

Diplomarbeit: <i>„Planung einer Erhitzungs- und Kühlanlage zur Herstellung von Hartkäse“</i> |
| 1990 – 1994 | Berufliche Ausbildung zur Krankenschwester

Krankenschwester – Gymnasium Arad, Rumänien

Abschluss: Abitur |
| 1982 – 1990 | Grundschule nr 12. Resita, Rumänien |

Beruf

- | | |
|--------------|--|
| Seit 10/2002 | Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Labor für Abwassertechnik, Fachhochschule Gelsenkirchen |
| 1994-1995 | Krankenschwester, Städtisches Krankenhaus Resita, Rumänien |

Besondere Kenntnisse

Windows, MS Office	EDV
Rumänisch – Muttersprache	Sprachkenntnisse
Deutsch – Fließen im Wort und Schrift	
Englisch – gute Kenntnisse	

Publikationsliste

Konferenzbeiträge

05/2008 International Conference of Chemistry and Chemical Engineering, Timisoara, Rumänien
Monica Sallai, Mathias Ulbricht, Winfried Schmidt, „Synthesis and Characterization of Poly Amino Acids as Flocculation Agents”

Posterbeiträge

04/2004 Verein Deutscher Ingenieure e.V. – 100 Jahresfeier
 Monica Belcea, Marion Schoone, Winfried Schmidt, „Identifikation toxischer Substanzen in Abwasser“